

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE  
MATERIAIS

BRUNA LETÍCIA JATZEK

INFLUÊNCIA DO FLUXO ELONGACIONAL NA DISPERSÃO DE  
CELULOSE NANOCRISTALINA EM POLIPROPILENO

PONTA GROSSA

2019

BRUNA LETÍCIA JATZEK

INFLUÊNCIA DO FLUXO ELONGACIONAL NA DISPERSÃO DE  
CELULOSE NANOCRISTALINA EM POLIPROPILENO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho

PONTA GROSSA

2019

J39                    Jatzek, Bruna Letícia  
                          Influência do fluxo elongacional na dispersão de celulose nanocristalina em  
                          polipropileno / Bruna Letícia Jatzek. Ponta Grossa, 2019.  
                          108 f.

                          Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de  
                          Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade  
                          Estadual de Ponta Grossa.

                          Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho.

                          1. Nanocompósitos. 2. Nanocelulose. 3. Fluxo elongacional. 4. Dispersão. I.  
                          Carvalho, Benjamim de Melo. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa.  
                          Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III.T.

CDD: 620.12

BRUNA LETÍCIA JATZEK

INFLUÊNCIA DO FLUXO ELONGACIONAL NA DISPERSÃO DE  
CELULOSE NANOCRISTALINA EM POLIPROPILENO

Dissertação apresentada para obtenção de título de mestra na Universidade Estadual de Ponta Grossa, área de desenvolvimento e caracterização de materiais do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

Ponta Grossa, 12 de agosto de 2019.



---

Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho

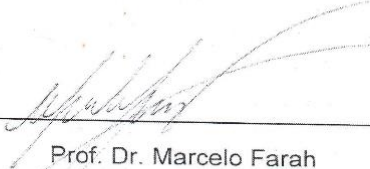
Doutor em Engenharia de Materiais - Universidade Estadual de Ponta Grossa



---

Profa. Dra. Adriane Bassani Soweck

Doutora em Engenharia de Materiais - Universidade Estadual de Ponta Grossa



---

Prof. Dr. Marcelo Farah

Doutor em Engenharia de Materiais - Braskem

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente à Deus, sem Ele nada disso seria possível!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho, pela oportunidade, pelo apoio, orientação, paciência e por toda a ajuda durante esses dois anos.

À CAPES, pelo auxílio financeiro.

À todos que me auxiliaram em alguma etapa para que este trabalho pudesse ser realizado: ao técnico de laboratório Milton por toda a ajuda na realização do MEV, ao técnico do centro histológico de Curitiba, Daniel Matias Neto, pela produção das lâminas para microscopia; aos meus colegas: Kairin Ribeiro, pelas ideias trocadas, pela companhia, pelas análises da CNC e por toda a ajuda; Bruno Cordova, por toda ajuda nas medidas; Marcel Goes que me ensinou a utilizar o dispositivo; Emiliano pela disponibilização do dispositivo e da mini extrusora.

E principalmente, à minha família, meu pai Joselito, minha mãe Marcia e meu irmão Vítor, que mesmo de longe, nunca mediram esforços para estarem por perto, me apoiando sempre; e ao meu namorado Sandro, por ouvir meus lamentos nas horas difíceis e sempre me dar forças para seguir em frente.

## RESUMO

A principal dificuldade na produção de nanocompósitos é obter uma dispersão homogênea da fase dispersa na matriz, principalmente quando utilizam-se matrizes termoplásticas apolares, como o polipropileno (PP), reforçadas com nanopartículas polares como a celulose nanocristalina (CNC). Para melhorar a dispersão das nanopartículas existem algumas alternativas como modificações químicas, polimerização “*in-situ*” e diferentes tipos de fluxo aplicados durante a incorporação de partículas na matriz. A utilização de um dispositivo de fluxo elongacional é então, uma alternativa para gerar uma melhor mistura dispersiva e distributiva. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do fluxo elongacional na dispersão da CNC comercializada pela Celluforce em uma matriz de PP. Para isso foi utilizado um dispositivo de mistura elongacional por canais hiperbólicos (D-MECH), esses canais que são divergentes e convergentes, são capazes de gerar taxas de deformação elongacionais constantes durante o fluxo. Foram produzidos também, nanocompósitos em uma mini extrusora de rosca simples e combinando os dois métodos, isto é, misturando o material na mini extrusora, peletizando o extrudado, e em sequência, utilizando o D-MECH. No total, foram produzidas 15 composições, variando entre elas o teor de CNC (0, 2 e 5%), a velocidade de processamento quando produzida no D-MECH (2, 5 e 10 mm/min), a presença de compatibilizante e o processamento utilizado. Foram realizados ensaios morfológicos e térmicos afim de caracterizar a CNC comercial. A análise de termogravimetria mostrou que o amarelamento causado nas composições processadas a 2 mm/min é devido à baixa estabilidade térmica da CNC. Através da microscopia eletrônica de transmissão obteve-se a razão de aspecto da nanocelulose, que está em torno de 22. As análises nos nanocompósitos foram realizadas a partir de caracterizações morfológicas, térmicas e reológicas. A caracterização morfológica mostrou a eficiência do fluxo elongacional em dispersar as nanopartículas nas composições com 2% de CNC, principalmente quando utilizado o compatibilizante. Nas composições com 5% não houve diferenças significativas na dispersão utilizando os diferentes tipos de processamento. A partir da microscopia eletrônica de varredura, foi possível observar que a interface entre matriz e partícula foi melhorada na composição com a adição do compatibilizante. Os ensaios reológicos indicaram que a presença da nanocelulose aumentou a viscosidade complexa dos nanocompósitos, bem como o módulo de armazenamento. A caracterização térmica mostrou que não houve mudanças significativas nas temperaturas de fusão e de cristalização dos nanocompósitos com a adição da CNC. O grau de cristalinidade foi alterado somente na composição com a presença de compatibilizante.

Palavras chave: Nanocompósitos, nanocelulose, fluxo elongacional, dispersão.

## ABSTRACT

The main challenge in the production of nanocomposites is to obtain a homogenous dispersion of dispersed phase in the matrix, mainly when are used apolar thermoplastics matrices, like polypropylene (PP), reinforced with polar nanoparticles as nanocrystalline cellulose (NCC). For improve the dispersion of nanoparticulas there are some alternatives like chemical modifications, “*in-situ*” polymerization and different types of flow applied during the incorporation of the particles in the matrix. The use of an elongational flow dispositive is an alternative to generate a better dispersive and distributive mixture. The goal of this work was evaluate the influence of the elongacional flow in the dispersion of the commercial CNC by Celluforce in a PP matrix. For this, was utilized an elongational mixture dispositive with hyperbolic sections (D-MECH), this sections are divergent and convergent and are capable of generate constant rates of elongational deformations during the flow. Were also produced nanocomposites in a mini single-screw extruder and combining the two methods, *i.e.*, melt mixing in the extruder, pelletizing the extrudate, and subsequently using the D-MECH. In total, were produced 15 compositions, in which are changed the NCC content (0, 2 e 5%), the processing speed when produced in D-MECH (2, 5 e 10 mm/min), the presence of compatibilizer and the processing method used. Were realized morphological and thermal evaluation in order to characterize the commercial NCC. The thermogravimetric analysis exhibited that the yellowing caused in the compositions processed in 2 mm/min is resulted by the low thermal stability of NCC. By transmission electronic microscopy was obtained the aspect ratio of the nanocellulose, which is around 22. The analyzes of nanocomposites were based on morphological, thermal and rheological characterizations. The morphological characterization showed the efficiency of the elongacional flow to disperse the nanoparticles in the compositions with 2% of NCC, mainly when the compatibilizer was used. In the compositions with 5%, there were no significant differences in the dispersion using the different processing types. From scanning electronic microscopy was possible observe that the interface between the matrix and particle was improved in the composition with the compatibilizer addition. The rheological results indicated that the nanocellulose presence enhanced the complex viscosity of nanocomposites, as well as the storage modulus. The thermal characterization showed that there were no significant differences in melting and crystallization temperatures of nanocomposites with NCC addition. The degree of crystallinity changed only in the composition with compatibilizer.

Key-words: Nanocomposites, nanocellulose, elongational flow, dispersion.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular da celulose. ....	18
Figura 2 – Ligações de hidrogênio presentes na estrutura da celulose. ....	19
Figura 3 – Representação esquemática da celulose desde sua fonte até sua estrutura química.....	20
Figura 4 – (a) Celulose microcristalina; (b) Celulose microfibrilada.....	21
Figura 5 – Microscopias eletrônicas de transmissão para (a) CNF; (b) CNC e (c) CNB .....	22
Figura 6 – a) Monômeros de propileno e b) Cadeia de polipropileno .....	27
Figura 7 – Reação de graftização do anidrido maleico no polipropileno .....	29
Figura 8 – Interações entre o PP-g-MA e a superfície celulósica.....	30
Figura 9 – Relação entre as dimensões das nanopartículas e a área superficial específica .....	32
Figura 10 – Distância entre nanopartículas em função da sua fração volumétrica ...	33
Figura 11 – Estados de dispersão de nanopartículas. (a) dispersão e distribuição homogêneas; (b) dispersão homogênea e distribuição não homogênea; (c) dispersão não homogênea e distribuição homogênea e (d) dispersão e distribuição homogêneas.....	34
Figura 12 – Matrizes utilizadas na produção de nanocompósitos utilizando a nanocelulose como reforço .....	35
Figura 13 – Resultados obtidos no ensaio mecânico feito por Yang e Gardner.....	36
Figura 14 – Perfil de velocidade de a) fluxo cisalhante e b) fluxo elongacional.....	40
Figura 15 – Dispositivos utilizados por Covas, Novais e Paiva, a) perfil da rosca e b) série de anéis utilizada no dispositivo de fluxo elongacional.....	41
Figura 16 – Dispositivo utilizado por Novais, Covas e Paiva para produção de um fluxo elongacional.....	42
Figura 17 – Microscopias ópticas da evolução da dispersão utilizando uma taxa de cisalhamento de $100 \text{ s}^{-1}$ .....	45



Figura 18 – Microscopias ópticas da evolução da dispersão utilizando uma taxa de cisalhamento de $3000\text{ s}^{-1}$ .....	45
Figura 19 – Evolução do tamanho médio de aglomerados utilizando diferentes taxas de cisalhamento .....	46
Figura 20 – Representação de um canal com matriz hiperbólica.....	47
Figura 21 – Dispositivo modular de mistura por fluxo elongacional.....	49
Figura 22 – Matriz hiperbólica utilizada no DMFE .....	50
Figura 23 – Montagem do D-MECH na máquina universal de ensaios mecânicos...	50
Figura 24 – Processo de extrusão dos nanocompósitos utilizando a mini extrusora	54
Figura 25 – Análise termogravimétrica da nanocelulose cristalina, a) TG e b) DTG .	60
Figura 26 – Microscopia eletrônica de transmissão da celulose nanocristalina comercial da Celluforce .....	61
Figura 27 – Seções dos filamentos produzidos: a) D02, b) D05, c) D010, d) D22, e) D25, f) D210, g) D52, h) D55, i) D510, j) E2, k) E5, l) ED210, m) ED510 e n) DC210 .....	63
Figura 28 – Comparação entre a última seção de filamento extrudada: a) 10 mm/min e b) 5 mm/min .....	64
Figura 29 – Diferença entre a última seção produzida via D-MECH e via os dois processos em sequência: a) D210, b) ED210, c) D510, d) ED510 .....	65
Figura 30 – Gráfico de força do pistão durante as extrusões utilizando o D-MECH..	65
Figura 31 – Microscopias eletrônicas da CNC comercial Celluforce .....	68
Figura 32 – Microscopias ópticas da amostra D010 a diferentes ampliações, a) 50x e b) 100x .....	69
Figura 33 – Microscopias ópticas das composições: a) D25 e b) D210. ....	69
Figura 34 – Comparação entre a frequência média de aglomerados de CNC por área para as composições D25 e D210 .....	70
Figura 35 – Microscopias ópticas das composições a) D55 e B) D510.....	72
Figura 36 – Comparação entre a frequência média de aglomerados de CNC por área para as composições D55 e D510 .....	73

Figura 37 – Microscopias ópticas das composições a) D210, b) E2 e c) ED210 .....	76
Figura 38 – Comparação entre a frequência média de aglomerados de CNC por área das composições D210, E2 e ED210 .....	77
Figura 39 – Microscopias ópticas das composições a) D510, b) E5 e c) ED510 .....	79
Figura 40 – Comparação entre a frequência média de aglomerados de CNC por área das composições D510, E5 e ED510 .....	80
Figura 41 – Microscopias ópticas das composições a) D210 e b) DC210 .....	81
Figura 42 – Comparação entre a frequência média de aglomerados de CNC por área das composições D210 e DC210 .....	82
Figura 43 – Microscopias eletrônicas de varredura dos filmes das composições a) D010, b) D210, c) E2, d) ED210 e e) DC210 .....	85
Figura 44 – Microscopias eletrônicas de varredura da superfície de fratura das composições a) D25, b) D55 e c) DC210 .....	86
Figura 45 – $G'$ , $G''$ e $\eta^*$ da amostra D010 .....	87
Figura 46 – Curvas de viscosidade complexa obtidas para as composições produzidas .....	88
Figura 47 – Curvas de módulo de armazenamento obtidas para as composições produzidas .....	91
Figura 48 – Curva de DSC para o polipropileno H301 antes do processamento .....	92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Rendimentos da produção de CNC de variadas fontes.....	23
Tabela 2 – Dados técnicos da celulose nanocristalina - Celluforce.....	48
Tabela 3 – Fatores e níveis utilizados para a produção dos nanocompósitos .....	52
Tabela 4 – Matriz ortogonal de Taguchi com as condições utilizadas no preparo dos nanocompósitos via D-MECH.....	52
Tabela 5 – Composição dos nanocompósitos produzidos via extrusão .....	53
Tabela 6 – Composição das amostras produzidas via os dois processos em sequência .....	54
Tabela 7 – Nomenclatura das amostras produzidas .....	55
Tabela 8 – Dimensões medidas para a celulose nanocristalina comercial da Celluforce .....	61
Tabela 9 – Tempo total de processamento no D-MECH.....	62
Tabela 10 – Força média e pressão calculada na região da extrusão .....	67
Tabela 11 – Comparação entre N, M e Ar dos aglomerados de CNC das composições D25 e D210. ....	71
Tabela 12 – Comparação entre N, M e Ar dos aglomerados de CNC das composições D55 e D510 .....	73
Tabela 13 – Comparação entre N, M e Ar dos aglomerados de CNC das composições D25, D210, D55 e D510 .....	74
Tabela 14 – Comparação entre os valores de Ar encontrados nesse estudo com os obtidos por Amadei .....	75
Tabela 15 – Comparação entre N, M e Ar dos aglomerados de CNC das composições D210, E2 e ED210.....	77
Tabela 16 – Comparação entre N, M e Ar dos aglomerados de CNC das composições D510, E5 e ED510.....	80
Tabela 17 – Comparação entre N, M e Ar dos aglomerados de CNC das composições D210 e DC210.....	83
Tabela 18 – Viscosidade complexa para as amostras à frequência de 0,1 rad/s.....	88

Tabela 19 – Módulo de armazenamento para as amostras a uma frequência de 0,1 rad/s .....	91
Tabela 20 – Resultados encontrados nas curvas de DSC para as composições produzidas.....	93

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico

CMC – Celulose microcristalina

CMF – Celulose microfibrilada

CNB – Nanocelulose bacteriana

CNC – Celulose nanocristalina

CNF – Celulose nanofibrilada

D-MECH – Dispositivo de mistura elongacional por canais hiperbólicos

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

EVOH – Poli (etileno-co-vinil álcool)

GP – Grau de polimerização

LHs – Ligações de Hidrogênio

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NTC – Nanotubo de carbono

PE – Polietileno

PP – Polipropileno

PPgAM – Polipropileno graftizado com anidrido maleico

PS – Poliestireno

## LISTA DE SIGLAS

$A_r$  – Razão de área

$G'$  – Módulo de armazenamento

$G''$  – Módulo de perda

$M$  – Área média dos aglomerados

$N$  – Número médio de aglomerados por  $\text{mm}^2$

$\eta^*$  – Viscosidade complexa

$\eta_e$  – Viscosidade elongacional

$T_c$  – Temperatura de cristalização

$T_m$  – Temperatura de fusão

$X_c$  – Grau de cristalinidade

$\Delta H_c$  – Entalpia de cristalização

$\Delta H_m$  – Entalpia de fusão

$\sigma$  – Tensões normais

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
3.1	CELULOSE .....	18
3.2	NANOCELULOSE .....	22
3.3	POLIPROPILENO.....	26
3.4	POLIPROPILENO GRAFTIZADO COM ANIDRIDO MALEICO (PPgAM) ....	27
3.5	COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS .....	30
3.7	FLUXO ELONGACIONAL .....	38
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	48
4.1	MATERIAIS .....	48
4.1.1	Dispositivo de mistura elongacional por canais hiperbólicos (D-MECH) .....	48
4.2	PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	51
4.2.1	Produção via D-MECH .....	51
4.2.2	Produção via mini extrusora .....	53
4.2.3	Produção via os dois processos em sequência.....	54
4.3	CARACTERIZAÇÕES .....	55
4.3.1	Caracterização da celulose nanocristalina .....	55
4.3.1.1	Análise Termogravimétrica.....	55
4.3.1.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	55
4.3.2.	Caracterização dos nanocompósitos.....	56
4.3.2.1	Calorimetria Exploratória Diferencial .....	56
4.3.2.2	Caracterização Reológica.....	57
4.3.2.3	Microtomia.....	57
4.3.2.4	Microscopia Óptica .....	57
4.3.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	58
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	59
5.3	CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE NANOCRISTALINA .....	59
5.3.1	Análise Termogravimétrica .....	59

5.3.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	61
5.4	ANÁLISE DOS PROCESSAMENTOS.....	62
5.5	AVALIAÇÃO DA DISPERSÃO DA CNC NA MATRIZ DE PP.....	67
5.5.1	Influência da velocidade de processamento .....	68
5.5.2	Influência do teor de celulose nanocristalina .....	74
5.5.3	Influência do processamento .....	76
5.5.4	Influência da adição de compatibilizante .....	81
5.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	83
5.7	CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA .....	86
5.8	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL .....	92
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>95</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>97</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>98</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A celulose é um dos polímeros naturais mais abundantes do planeta, considerada uma fonte inesgotável de matéria prima para a produção de produtos ecologicamente corretos. Sendo amplamente utilizada devido sua disponibilidade, biocompatibilidade e sustentabilidade.<sup>1,2</sup> Pode ser transformada em materiais de escala micro e nanométrica por técnicas específicas, como as hidrólises ácida e enzimática e a desfibrilação mecânica.<sup>3,4</sup>

A nanocelulose cristalina tem ganhado destaque pois combina propriedades importantes da celulose com as características específicas dos materiais em nanoescala. É muito aplicada como reforço em nanocompósitos, apresentando uma alta área superficial, alta razão de aspecto, baixa densidade e elevada resistência mecânica.<sup>5,6</sup>

Diversos sistemas utilizando a nanocelulose como fase dispersa já foram estudados, porém existe uma preferência em se utilizar matrizes de polímeros termoplásticos, pois ao contrário dos termofixos, apresentam ciclo de produção mais rápido e baixo custo de processo. Dentre estes, o polipropileno se destaca por ser uma poliolefina amplamente utilizada, possuir baixo custo, baixa densidade, estabilidade dimensional e capacidade de ser reciclado.<sup>7-10</sup>

Entretanto, a principal dificuldade na produção de nanocompósitos é obter uma dispersão homogênea em escala nanométrica da fase dispersa em uma matriz polimérica. Vários trabalhos relatam a dificuldade de se trabalhar com a nanocelulose como reforço em matrizes termoplásticas, pois a hidrofiliabilidade do reforço afeta a adesão em matrizes hidrofóbicas, levando a problemas de compatibilidade. Dessa forma, a utilização de um compatibilizante surge como uma opção para melhorar a adesão entre matriz e nanopartícula.<sup>11-14</sup>

Outro problema na produção de nanocompósitos é que as partículas de nanocelulose possuem uma forte tendência de aglomeração devido à presença de grupos hidroxila na superfície das cadeias poliméricas. Essa aglomeração durante o processamento do nanocompósito pode limitar as propriedades mecânicas obtidas.<sup>11</sup> Para melhorar a dispersão das nanopartículas existem algumas alternativas como modificações químicas, polimerização “*in-situ*” e diferentes tipos de fluxo aplicados durante a incorporação de partículas na matriz.<sup>12-14</sup>

A maioria dos equipamentos convencionais de misturas para produzir nanocompósitos, como as extrusoras, utilizam-se do fluxo cisalhante, necessitando de altas taxas de cisalhamento para superar as forças coesivas presentes nos aglomerados de nanopartículas. A utilização de um dispositivo de fluxo elongacional é então, uma alternativa para gerar uma melhor mistura dispersiva e distributiva. Além de ser mais eficiente energeticamente do que o fluxo cisalhante, tem baixa dissipação de calor e é economicamente viável.<sup>15,16</sup>

O presente trabalho visa estudar o efeito da mistura por fluxo elongacional na dispersão da celulose nanocristalina em uma matriz de polipropileno através da utilização de um dispositivo de mistura elongacional por canais hiperbólicos, comparando diferentes variáveis desse processamento. Além disso, comparar a dispersão obtida via fluxo elongacional com a dispersão obtida via extrusão em que se utiliza o fluxo cisalhante.

E também, visa avaliar a influência da adição da nanocelulose e do compatibilizante, polipropileno graftizado com anidrido maleico, nas propriedades térmicas, reológicas e na morfologia dos nanocompósitos produzidos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência do fluxo elongacional na dispersão da celulose nanocristalina em uma matriz de polipropileno.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar a dispersão das nanopartículas nos nanocompósitos produzidos através da utilização do dispositivo de mistura elongacional por canais hiperbólicos, com a de nanocompósitos processados em uma mini extrusora e por meio das duas técnicas em sequência.
- Comparar a dispersão das nanopartículas nos nanocompósitos produzidos através da utilização do dispositivo de mistura elongacional por canais hiperbólicos utilizando diferentes variáveis de processo, como velocidade de processamento, teor de nanocelulose e adição de compatibilizante.
- Avaliar a influência da adição da celulose nanocristalina e do compatibilizante no comportamento térmico dos nanocompósitos.
- Avaliar a influência da adição da celulose nanocristalina e do compatibilizante no comportamento reológico dos nanocompósitos.
- Avaliar alterações na morfologia do polipropileno após a adição da celulose nanocristalina e do compatibilizante.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

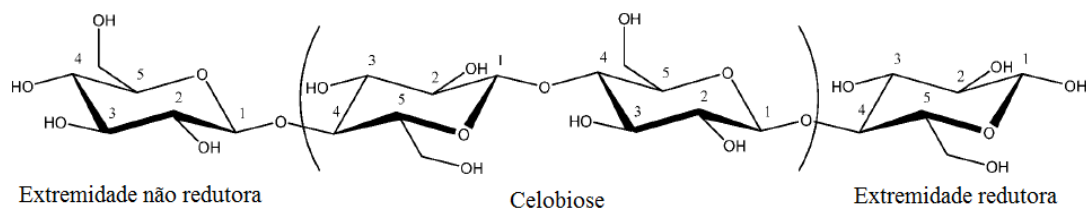
#### 3.1 CELULOSE

A celulose é um carboidrato linear do tipo polissacarídeo e um dos polímeros naturais mais abundantes do planeta. Compõe um terço de toda a matéria vegetal e é a principal constituinte da parede celular de vegetais superiores. Com uma produção de aproximadamente 1,5 trilhões de toneladas por ano, é considerada uma fonte inesgotável de matéria prima para a produção de produtos ecologicamente corretos, sendo amplamente utilizada devido sua disponibilidade, biocompatibilidade e sustentabilidade.<sup>1,2,17,18,19</sup>

Sendo um homopolímero de alta massa molar, a celulose possui o dissacarídeo celobiose como unidade de repetição. A celobiose é formada por dois anéis de anidroglicose ligados entre si através de um átomo de oxigênio compartilhado de forma covalente, ligação chamada de  $\beta$ -1,4-D-glicosídica. Essa ligação de hidrogênio presente entre anéis adjacentes garante estabilidade da estrutura e resulta na configuração linear da cadeia de celulose.<sup>4,20-22</sup>

Como um polímero típico formado por policondensação, as extremidades das cadeias de celulose são quimicamente diferentes. Uma extremidade possui funcionalidade química redutora, isto é, contém um grupo hemiacetal, enquanto que a outra extremidade, possui um grupo hidroxila, com funcionalidade não redutora, como mostrado na Figura 1.<sup>4,20</sup>

Figura 1 - Estrutura molecular da celulose.

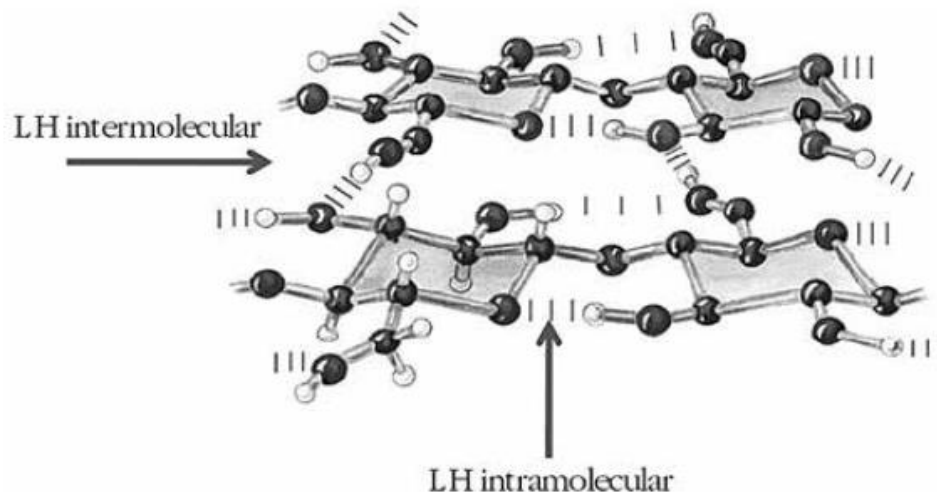


Fonte: Adaptado de Habibi, Lucia e Rojas.<sup>20</sup>

A celulose apresenta ligações de hidrogênio (LHs) intramoleculares e intermoleculares em sua estrutura. As ligações intramoleculares ocorrem entre grupos hidroxila da mesma molécula e são responsáveis pela rigidez da cadeia. Enquanto isso, as ligações intermoleculares dão origem a formação da fibra vegetal e ocorrem

entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes.<sup>23-26</sup> As ligações de hidrogênio presentes na estrutura da celulose são apresentadas na Figura 2.

Figura 2 - Ligações de hidrogênio presentes na estrutura da celulose.

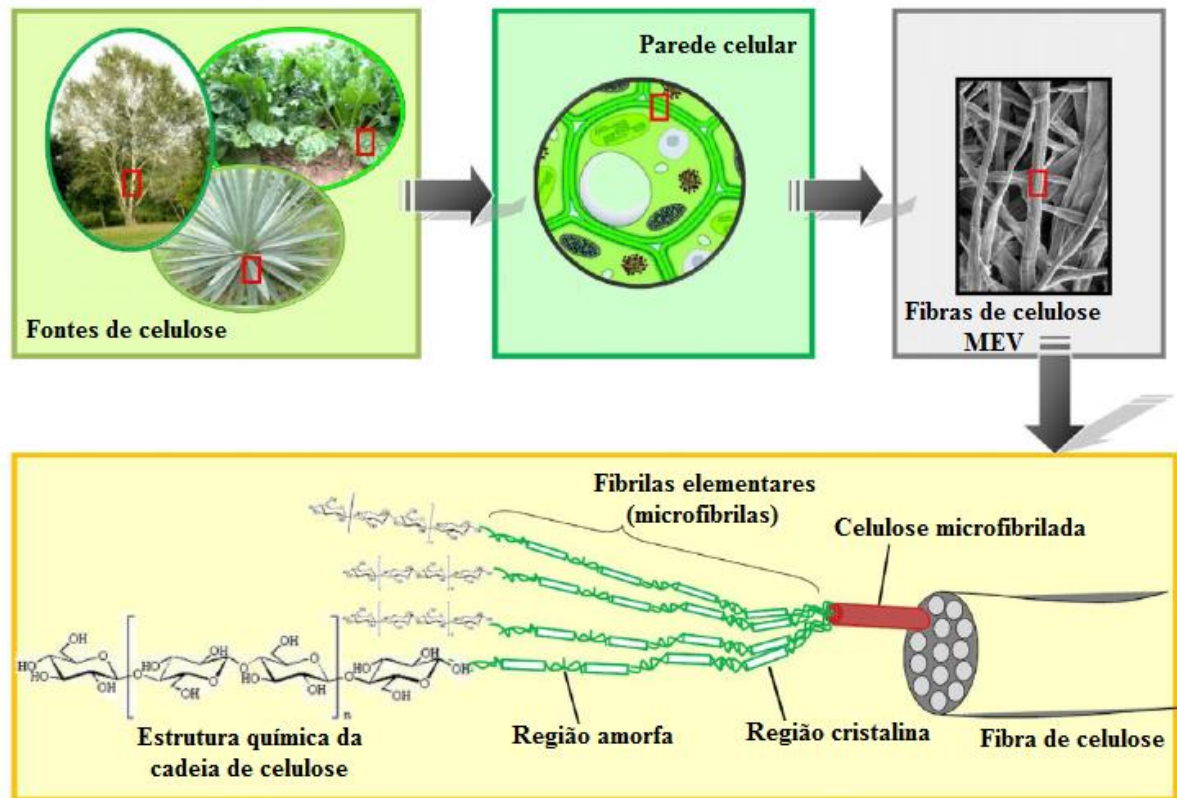


Fonte: Andrade, Tapia e Menegalli.<sup>27</sup>

Algumas propriedades da celulose originam-se dessas fortes ligações de hidrogênio presentes na estrutura, como a solubilidade limitada na maioria dos solventes, a reatividade dos grupos hidroxila e a sua cristalinidade. Além disso, as LHs presentes fazem da celulose um polímero relativamente estável, e garantem às suas fibras uma alta rigidez.<sup>4,22-25,26</sup>

Durante a biossíntese da celulose, as LHs promovem o empilhamento paralelo de múltiplas cadeias, formando fibrilas elementares, que possuem aproximadamente 36 moléculas de celulose cada e cerca de 5 nm de diâmetro. Essas fibrilas se agregam, originando unidades maiores chamadas microfibrilas, com diâmetro entre 20 a 50 nm. Dentro dessas microfibrilas, existem regiões onde as cadeias estão dispostas em uma estrutura altamente ordenada e regular, isto é regiões cristalinas, que se alternam com regiões desordenadas, as amorfas.<sup>4,22,28,29</sup> A Figura 3 mostra esquematicamente a celulose desde sua fonte até sua estrutura química.

Figura 3 - Representação esquemática da celulose desde sua fonte até sua estrutura química



Fonte: Adaptado de Lavoine *et al.*<sup>30</sup>

É crescente a utilização da celulose e outras fibras vegetais, como reforço em compósitos no lugar de polímeros sintéticos, combinando assim melhores propriedades com o apelo sustentável desse tipo de material.<sup>31,32</sup> O interesse por estes compósitos está relacionado às características das fibras vegetais, dentre as quais pode-se destacar baixo custo, baixa densidade e flexibilidade no processamento. Sendo ainda, fontes renováveis, amplamente distribuídas, disponíveis e biodegradáveis, podendo ser aplicados em diversas áreas, como em artefatos automotivos;<sup>31</sup> embalagens e construção civil.<sup>28,33</sup>

A celulose natural pode ser transformada em materiais de escala micrométrica e nanométrica por técnicas específicas, como as hidrólises ácida, enzimática e a desfibrilação mecânica. Os materiais micro e nanométricos diferem em grau de polimerização (GP), forma e cristalinidade, de acordo com a técnica utilizada.<sup>3,4</sup>

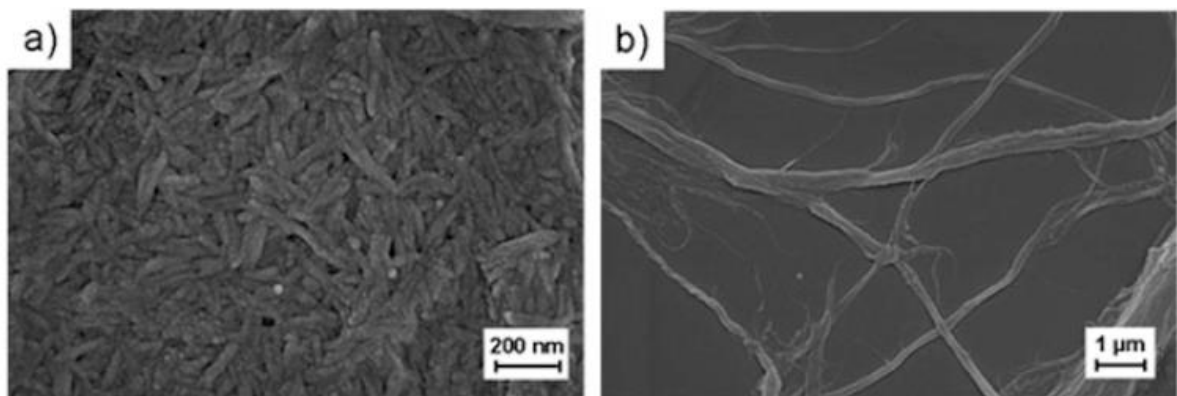
A celulose microcristalina (CMC) é um material em forma de pó, cristalino, fino, branco e sem odor.<sup>4,20</sup> Utilizado na indústria farmacêutica como aglutinante, ou

seja, promove a coesão do pó que forma o comprimido; na indústria alimentícia como agente de texturização e substituição de gordura, e também como aditivo na fabricação de papel.<sup>20,22,34</sup>

A CMC é comercialmente produzida pelo tratamento de biomassa de plantas com hidróxido de sódio para purificação da celulose, através da remoção de outros constituintes. A suspensão resultante de celulose é então submetida à hidrólise ácida.<sup>35</sup> Sob condições controladas, a hidrólise ácida consiste no rompimento das regiões amorfas, deixando os segmentos microcristalinos intactos.<sup>34</sup> Durante a hidrólise, o GP da celulose diminui devido à remoção das regiões amorfas. Os microcristais possuem mobilidade durante a hidrólise, o que faz com que algumas regiões amorfas consigam se reorganizar e cristalizar. Dessa forma, as estruturas após a hidrólise podem apresentar maiores dimensões do que as microfibrilas originais.<sup>4</sup>

Após a secagem por *spray-drying*, as partículas resultantes são porosas, possuem de 10 a 50  $\mu\text{m}$  de diâmetro, apresentam um alto teor de celulose, alta cristalinidade e são compostas por microfibrilas agregadas de variados tamanhos que estão fortemente ligadas umas às outras por meio de ligações de hidrogênio.<sup>22</sup> A morfologia da CMC após secagem, pode variar de cilíndrica a fibrilar.<sup>4</sup> A Figura 4 apresenta microscopias eletrônicas que mostram a diferença entre a CMC e a celulose microfibrilada (CMF).

Figura 4 - (a) Celulose microcristalina; (b) Celulose microfibrilada.



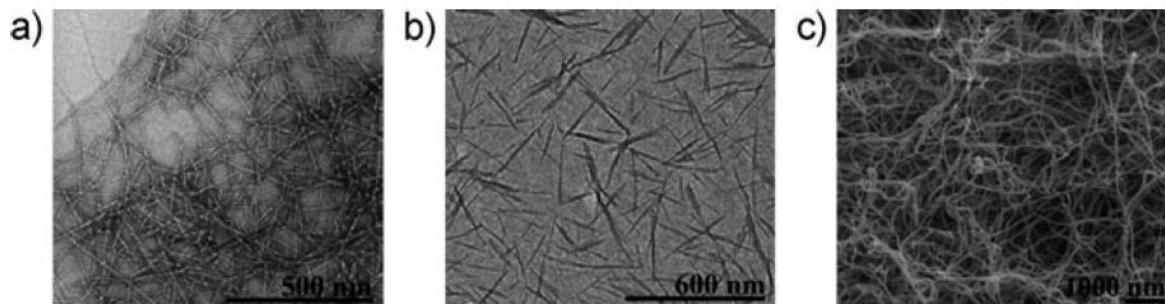
Fonte: Adaptado de Rojas.<sup>4</sup>

### 3.2 NANOCELULOSE

Devido ao desenvolvimento da nanotecnologia e com a recente preocupação com as questões ambientais, maior atenção tem sido dada a utilização de nanomateriais de base biológica. Dessa forma, a nanocelulose tem ganhado destaque devido à sua natureza biodegradável e renovável, além do seu baixo preço. Muito utilizada como reforço em nanocompósitos, apresenta uma alta área superficial, alta razão de aspecto, baixa densidade, uma superfície reativa de grupos laterais hidroxila e boas propriedades mecânicas.<sup>5,6</sup> De uma maneira única, a nanocelulose combina propriedades importantes da celulose, com as características específicas dos materiais em nanoescala.

A literatura nos traz três tipos principais de nanocelulose: celulose nanofibrilada (CNF), nanocelulose bacteriana (CNB) e celulose nanocristalina (CNC). Esses três tipos diferem entre si com base em suas dimensões, razão de aspecto, cristalinidade; e métodos de preparação, que por sua vez, dependem principalmente da fonte celulósica e das condições de processamento. Típicas estruturas para esses tipos de celulose em nanoescala podem ser observados por microscopias eletrônicas na Figura 5.<sup>36</sup>

Figura 5 - Microscopias eletrônicas de transmissão para (a) CNF; (b) CNC e (c) CNB



Fonte: Klemm *et al.*<sup>36</sup>

A celulose nanofibrilada pode ser obtida a partir de diversas fontes, como da madeira, beterraba, batata e linho. Possui comprimento de 500 a 2000 nm e diâmetro entre 10 e 40 nm. É formada a partir de processos de desfibrilação da polpa da madeira. A nanocelulose bacteriana se forma a partir da síntese de bactérias, que são cultivadas em um meio aquoso, a CNB então é expelida como um exopolissacarídeo.



A morfologia resultante é na forma de uma rede de nanofibrilas, com diâmetro entre 20 e 100 nm.<sup>22,36</sup>

Diversas terminologias são utilizadas na literatura para se referir a celulose nanocristalina, entre elas estão *nanowhiskers*, *whiskers*, cristalitas, cristais e nanocristais de celulose.<sup>34,37-39</sup> Apresentam-se geralmente na forma de *whiskers*, com diâmetro de 5 a 70 nm e possuem elevada cristalinidade e área superficial. Algumas características da CNC dependem da sua fonte de origem, como por exemplo, os nanocristais oriundos da madeira, algodão e do Avicel® (CMC comercial) possuem cristalinidade em torno de 90% e apresentam comprimento de 100 a 250 nm. Por outro lado, os cristais obtidos de bactérias, algas e tunicados são mais polidispersos e com comprimentos que variam de 100 nm até alguns micrômetros.<sup>6,22,36</sup> A razão de aspecto desses nanocristais é um parâmetro que tem influência sobre a capacidade de reforço dessa nanopartícula.<sup>38</sup> A CNC é obtida pelo processo de hidrólise ácida, no qual a fibra é submetida ao ataque de um ácido sob condições controladas de tempo e temperatura, o que gera a morfologia no formato de *whiskers*.<sup>22</sup>

Na Tabela 1, estão alguns exemplos de rendimentos de produção de celulose nanocristalina provenientes de diferentes tipos de resíduos.

Tabela 1 - Rendimentos da produção de CNC de variadas fontes

<b>Material</b>	<b>Método de extração</b>	<b>Razão de aspecto</b>	<b>Referência</b>
Resíduo de algodão	Hidrólise ácida	9-13	Whang <i>et al.</i> <sup>40</sup>
Amora	Hidrólise ácida	12-20	Li <i>et al.</i> <sup>41</sup>
Folhas de capim elefante	Hidrólise ácida	10-20	Sheltami <i>et al.</i> <sup>42</sup>
Casca de arroz	Hidrólise ácida	10-16	Johar, N., Ahmad, I., Dufresne A. <sup>43</sup>
Fibra de papel corrugado	Hidrólise ácida	5-7	Tang <i>et al.</i> <sup>44</sup>
Bagaço da cana de açúcar	Hidrólise ácida	64	Teixeira <i>et al.</i> <sup>45</sup>
Resíduos de espiga de milho	Hidrólise ácida	44	Neto <i>et al.</i> <sup>46</sup>
Pó de resíduo de papel	Hidrólise ácida	110	Shahrousvand <i>et al.</i> <sup>47</sup>
Bagaço de mandioca	Hidrólise ácida	76	Pasquini <i>et al.</i> <sup>48</sup>

De acordo com Dufresne e Šturcová, Davies e Eichhorn, o módulo elástico apresentado pela CNC é de em média 130 GPa, valor muito maior do que para a CMC, como esperado. Esse resultado também é muito maior do que o módulo elástico de fibras de vidro que é de aproximadamente 70 GPa. E é similar ao alcançado para

as fibras de Kevlar™, que varia de 60 a 125 GPa. O que faz com que os nanocristais de celulose sejam amplamente utilizados como reforço em compósitos de matriz polimérica. Além disso, a CNC apresenta densidade entre 1,5 e 1,6 g/cm<sup>3</sup>, cerca de 100 m<sup>2</sup>/g de área superficial específica e baixo coeficiente de expansão térmica.<sup>49,50</sup>

A estrutura molecular dos nanocristais de celulose possui uma superfície reativa composta de grupos hidroxilas, que facilitam a incorporação de espécies químicas, para que possam ser realizadas modificações e funcionalizações como a esterificação, eterificação, oxidação, silanização e enxerto de polímeros.<sup>20,41,51</sup>

### 3.2.1 Métodos de obtenção da nanocelulose cristalina

As estruturas em nanoescala podem ser produzidas por processos que se classificam em *bottom-up* e *top-down*. Nos métodos via *bottom-up* parte-se de estruturas elementares como átomos ou moléculas, dessa forma, o material é formado manipulando essas estruturas, átomo por átomo ou molécula por molécula, criando assim estruturas maiores, como as nanofibras.<sup>52</sup> A nanocelulose bacteriana é produzida via *bottom-up* a partir da síntese bacteriana, onde as nanoestruturas são formadas pela ação das bactérias, resultando em nanocristais de celulose com elevada pureza e cristalinidade.<sup>6,36</sup>

Por outro lado, na abordagem *top-down*, a estrutura em nanoescala é obtida através de outras de maior tamanho, que são reduzidas através de métodos específicos, até que alcancem o tamanho nanométrico desejado.<sup>52</sup> A nanocelulose pode ser obtida via *top-down* através de métodos mecânicos, como a desfibrilação mecânica ou a partir de hidrólises ácida ou enzimática.<sup>6,22</sup>

Samir, Alloin e Dufresne descrevem que nanocristais de celulose são estruturas de celulose cultivadas sob condições controladas, levando à formação de monocristais de alta pureza.<sup>34</sup> O principal processo de preparação da CNC é baseado numa forte hidrólise ácida, com o emprego de ácidos fortes, condições de temperatura, agitação e tempo controladas. A hidrólise ácida é um processo que remove as regiões amorfas da celulose, isolando os nanocristais em uma suspensão aquosa. Isso ocorre porque as regiões cristalinas são insolúveis nos ácidos, devido à sua elevada organização, possuindo menor densidade. Dessa forma, a desordem da região amorfa favorece o acesso aos ácidos, que apresentam uma cinética de hidrólise mais rápida.<sup>20,30,34,41,45,53,</sup>

A suspensão resultante é centrifugada sucessivas vezes e a diálise é realizada utilizando água destilada para remover qualquer molécula remanescente de ácido.<sup>30,38,54</sup> A CNC obtida por este método geralmente apresenta-se como uma suspensão homogênea, que quando exposta à luz polarizada, exhibe birrefringência.<sup>49</sup>

Variados ácidos podem ser utilizados para realizar a hidrólise, como ácido clorídrico, sulfúrico, nítrico, fosfórico, fosfotúngstico e bromídrico. A hidrólise mais utilizada é a com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), que consiste na introdução de grupos sulfato com cargas negativas na superfície da celulose. Estes grupos geram fortes repulsões eletrostáticas entre as microfibrilas, quebrando as cadeias através da clivagem das ligações glicosídicas da celulose e levando à esterificação dos grupos hidroxila. A nanocelulose obtida através da hidrólise com ácido sulfúrico apresenta-se mais estável em suspensões aquosas, devido à repulsão eletrostática causada pela presença dos grupos sulfato em sua superfície.<sup>20,22,45,55</sup>

Por outro lado, a dispersão da nanocelulose produzida via hidrólise com ácido clorídrico é dificultada, uma vez que a sua superfície fica neutra, pois não há inserção de cargas. Porém, ela é termicamente mais estável, justamente pela ausência dos grupos sulfato na superfície.<sup>56</sup>

Diversas pesquisas avaliaram a influência das condições de hidrólise no tamanho e na estabilidade da CNC. As variáveis encontradas na literatura para as condições de hidrólise são: concentração do ácido, temperatura, tempo de reação e razão fibra/ácido.<sup>53,54,57</sup> Teodoro *et al.* estudaram os efeitos de diferentes tempos e temperaturas, na morfologia, cristalinidade e estabilidade térmica de nanocristais de celulose obtidos a partir da fibra de sisal. A conclusão foi que a cristalinidade depende fortemente do tempo de extração e da temperatura. A utilização de uma temperatura mais alta (60°C) com um menor tempo de extração (30 minutos), resultou em nanocristais com maior cristalinidade e boa estabilidade térmica (235°C).<sup>58</sup>

Para encontrar um equilíbrio entre todos os parâmetros envolvidos, Bondeson, Mathew e Oksman estudaram a otimização das condições do processo. Eles concluíram que com uma concentração do ácido sulfúrico de 63,5% em peso e um tempo de reação de aproximadamente 130 minutos, a CNC pode ser produzida a partir da CMC com um comprimento entre 200 e 400 nm, largura menor que 10 nm e com uma produtividade de 30% em relação ao peso inicial.<sup>57</sup>

### 3.3 POLIPROPILENO

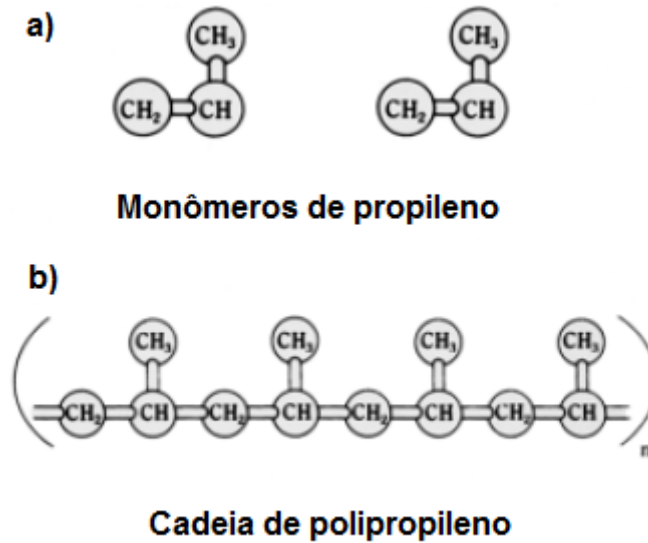
Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), o polipropileno (PP) foi a resina mais utilizada no Brasil em 2017, representando mais de 20% de todo o consumo nacional.<sup>59</sup> Essa significativa utilização do PP é atribuída às propriedades que o material possui, como alta estabilidade térmica, facilidade de processamento, resistência à abrasão e à corrosão e além disso, baixo custo.<sup>60,61</sup>

O PP é um termoplástico semicristalino que pertence ao grupo das poliolefinas, sendo obtido pela polimerização do monômero propileno.<sup>62,63</sup>

A Figura 6 mostra os monômeros de propileno que reagem para formar uma cadeia de polipropileno.<sup>63</sup> Durante essa reação, ao utilizar-se um catalisador de Ziegler Natta, a polimerização será altamente estereoespecífica. Isto é, as moléculas de propileno serão adicionadas à cadeia polimérica apenas em uma direção particular, e assim uma estrutura tridimensional é formada, dando origem a um polímero isotático e semicristalino, com propriedades físicas e térmicas adequadas à diversas aplicações.<sup>62</sup>

O polipropileno pode apresentar polimorfismo, ou seja, existir em diferentes formas morfológicas, dependendo da sua taticidade e das condições de cristalização, tais como temperatura, pressão e taxa de resfriamento. Diferentes formas podem coexistir e uma forma polimórfica pode se transformar em outras, conforme as condições de cristalização mudam. Cadeias poliméricas na forma  $\alpha$  do polipropileno isotático formam uma estrutura helicoidal numa célula unitária monoclinica. Predomina-se o crescimento radial na forma de lamelas, que se agregam na forma de esferulitos. A forma  $\alpha$  é obtida em condições normais de processamento. Já a forma  $\beta$  do polipropileno isotático possui uma célula unitária na forma hexagonal, e a ordem associada ao seu estado cristalino é menor quando comparada a forma  $\alpha$ . O polipropileno se cristaliza na forma  $\beta$  a isothermas relativamente baixas de cristalização ou na presença de agentes nucleantes. A forma  $\gamma$  não é formada sob condições típicas de processo. Ela ocorre em materiais com baixa massa molar, durante a cristalização com elevada pressão ou em cadeias com defeitos regulares, produzidas usando catalisadores metalocênicos.<sup>63</sup>

Figura 6 – a) Monômeros de propileno e b) Cadeia de polipropileno



Fonte: Adaptado de Maier e Calafut.<sup>63</sup>

O polipropileno comercial apresenta uma baixa densidade, cerca de 0,9 g/cm<sup>3</sup>. Além disso, possui uma alta temperatura de fusão (aproximadamente 170°C) e uma ótima resistência ao calor, sendo utilizado para utensílios médicos que precisam ser esterilizados em altas temperaturas. Apresenta uma elevada resistência química, resistindo à solventes químicos com exceção de concentrados sulfúricos.<sup>9,64</sup> Devido sua diversidade estrutural e morfológica, o polipropileno pode ser processado via moldagem por injeção, extrusão, fiação, termoformagem e sopro, dando origem a uma série de produtos que podem ser utilizados na indústria automotiva, agrícola, alimentícia, têxtil e entre outras.<sup>63</sup>

A sua alta rigidez, elevada resistência à fadiga por flexão, alta dureza superficial, estabilidade dimensional e capacidade de ser reciclado, fazem do PP um produto de grande interesse, sendo amplamente utilizado como matriz em compósitos. Ao ser reforçado, é capaz de competir com plásticos de engenharia em um série de aplicações.<sup>9</sup>

### 3.4 POLIPROPILENO GRAFTIZADO COM ANIDRIDO MALEICO (PPgAM)

A dificuldade em se produzir compósitos termoplásticos reforçados com fibras celulósicas é devido a compatibilidade limitada entre as fibras que são hidrofílicas e a matriz hidrofóbica. Essa falta de adesão entre fibras e matriz e a pobre dispersão leva

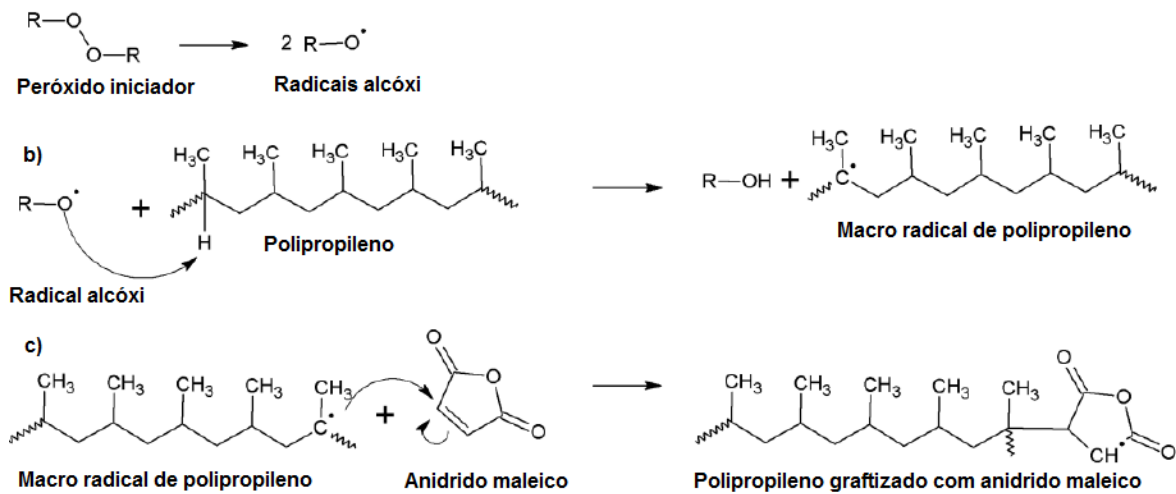
a propriedades insatisfatórias. Dessa forma, muitas pesquisas tem sido feitas no sentido de melhorar a dispersão e adesão nos compósitos.<sup>65,66</sup>

Compatibilizantes são reagentes químicos que criam ligações covalentes ou de hidrogênio entre a matriz e as partículas dispersas.<sup>67</sup> Dentre esses agentes, pode-se citar o poli (etileno-co-vinil álcool),<sup>67</sup> os organosilanos,<sup>12,68</sup> as polietilenoiminas<sup>69</sup> e o anidrido maleico.<sup>70</sup> O anidrido maleico é um dos agentes mais utilizados para compatibilizar a celulose com matrizes poliméricas apolares, pois possui propriedades como dureza, rigidez, resistência química e flexibilidade.<sup>13</sup>

O anidrido maleico é utilizado como compatibilizante quando é graftizado em alguns polímeros, tais como polietileno (PE) e PP. A graftização em cadeia poliméricas ocorre quando há inserção de alguns meros com características de interesse. Em outras palavras, na graftização, um homopolímero torna-se um copolímero graftizado, através de ligações covalentes de um polímero X, na cadeia principal de um polímero Y. Os meros inseridos possuem características distintas da cadeia principal, pois são estabelecidas interações que sem essa inserção não seriam possíveis.<sup>71</sup> O mecanismo de graftização do anidrido maleico no polipropileno é mostrado na Figura 7.

A primeira etapa é a cisão homolítica das ligações do peróxido iniciador, o que gera radicais alcóxi (Figura 7 – a), que são altamente reativos e tendem a atacar o polipropileno. A reação desses radicais alcóxi com o polipropileno forma macro radicais de polipropileno (Figura 7 – b), pela retirada do átomo de hidrogênio localizado no carbono terciário. Os macro radicais terciários tornam-se então reativos e assim, na presença do anidrido maleico, ocorre sua graftização na cadeia principal de PP (Figura 7 – c).<sup>72,73</sup>

Figura 7 - Reação de graftização do anidrido maleico no polipropileno

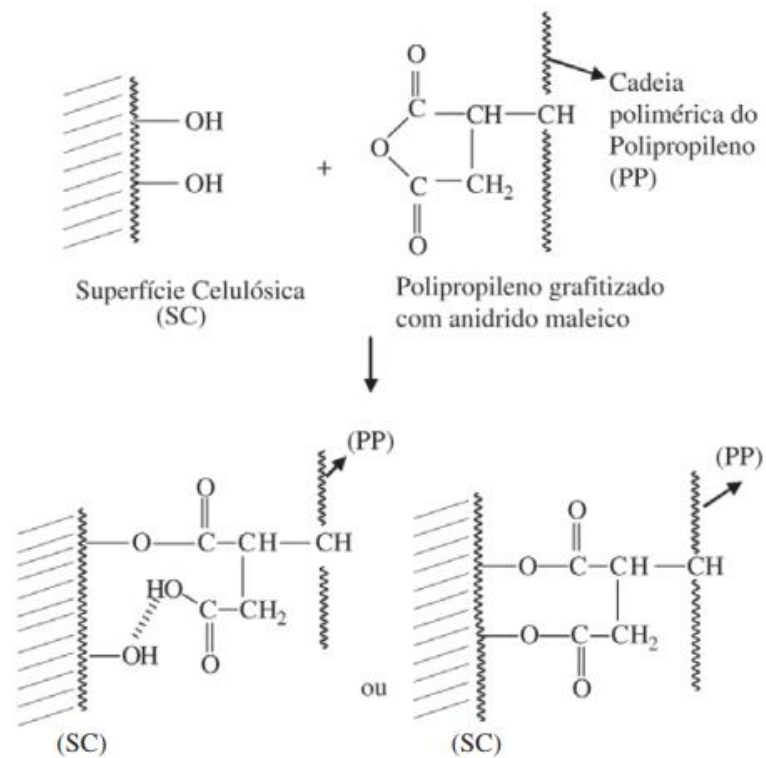


Fonte: Adaptado de Muñoz.<sup>71</sup>

O anidrido maleico altera localmente a polaridade das cadeias permitindo a interação com reforços polares, como a celulose, por exemplo. Ao ser adicionado em um compósito cuja matriz é o PP, esse compatibilizante interage com ambas as fases, criando uma ponte entre elas capaz de transferir melhor as cargas, e além disso, reduzir a tensão superficial.<sup>71</sup>

A Figura 8 mostra a interação do PP-g-MA com a superfície celulósica. Nota-se a formação de ligações covalentes através de reações de esterificação e interações secundárias entre o anidrido maleico e as hidroxilas presentes na celulose.<sup>74,75</sup>

Figura 8 - Interações entre o PP-g-MA e a superfície celulósica



Fonte: Correa, Fonseca e Neves.<sup>75</sup>

### 3.5 COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS

Algumas tecnologias atuais requerem materiais com combinações de propriedades que não podem ser atendidas por ligas metálicas, materiais cerâmicos ou poliméricos individualmente. Essas propriedades são alcançadas com o desenvolvimento de materiais compósitos. Um compósito é definido como uma combinação de dois ou mais materiais para formar um novo, com propriedades diferentes dos componentes puros.<sup>76</sup>

É normalmente formado por duas fases que são separadas por uma interface bem definida. A fase contínua é chamada de matriz e é responsável por manter unida a outra fase, chamada de fase dispersa ou reforço. A matriz deve conseguir transferir as tensões aplicadas para a fase dispersa e também protegê-la. A fase dispersa encontra-se na forma de partículas, fibras curtas, fibras contínuas ou lâminas.<sup>76</sup> As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades dos seus constituintes, de suas quantidades relativas, da geometria da fase dispersa, e também de sua distribuição, tamanho e orientação.<sup>77</sup>



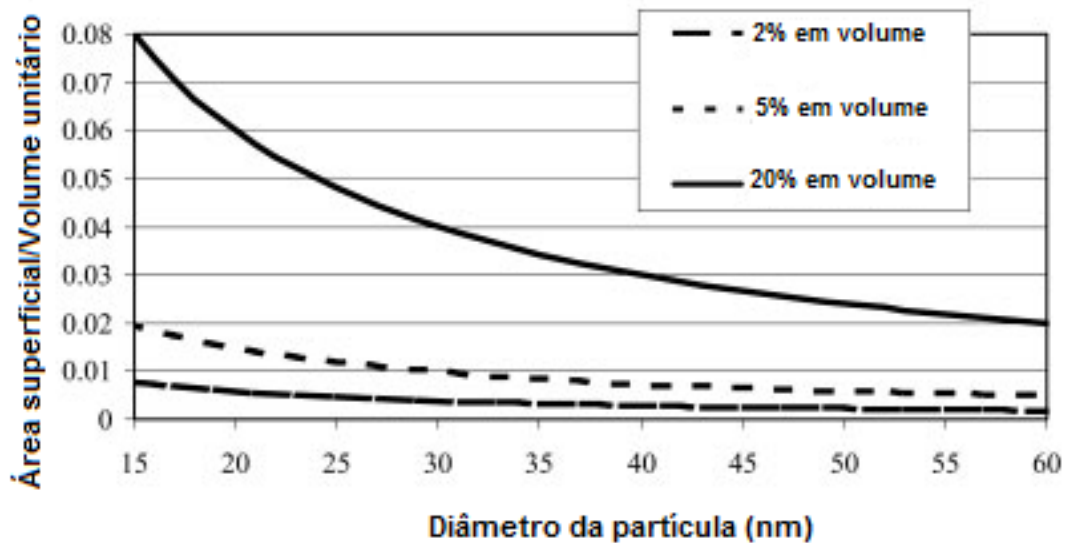
No início dos anos 90, após a divulgação dos resultados obtidos pela Toyota, uma nova classe de materiais despertou interesse, os nanocompósitos. No estudo desenvolvido, foram produzidos nanocompósitos de poliamida 6 e montimorilonita, os quais apresentaram propriedades mecânicas e térmicas superiores às do polímero puro.<sup>78-80</sup>

Assim como os compósitos, os nanocompósitos também são constituídos por duas fases ou mais, a diferença entre esses é que nos nanocompósitos, pelo menos uma das dimensões da fase dispersa deve ser de ordem nanométrica.<sup>21,81,82</sup> De acordo com Dufresne, na indústria de nanocompósitos, uma partícula de reforço é considerada uma nanopartícula quando pelo menos uma de suas dimensões é menor do que 100 nm.<sup>11</sup> Chau, Wu e Yen dizem que estruturas nessa escala apresentam propriedades funcionais únicas não encontradas na escala macro.<sup>83</sup>

A fase dispersa é composta de materiais sólidos, não solúveis na matriz e que são adicionados em baixos teores.<sup>28,78</sup> Essa baixa quantidade é suficiente para garantir aos nanocompósitos propriedades mecânicas, térmicas e de barreira superiores.<sup>21,84,85</sup>

O material de escala nanométrica pode estar na forma de uma nanopartícula, nanofibra ou nanoplaqueta, o que depende de suas dimensões.<sup>84</sup> Qualquer uma dessas morfologias possui um volume extremamente reduzido, porém elevadas áreas superficiais. A Figura 9 representa esse efeito, onde a variação da área superficial por unidade de volume é dada em função do diâmetro de partículas esféricas idealmente dispersas. Além disso, conforme aumenta-se a fração volumétrica de nanopartículas, essa região de interface tende a aumentar ainda mais drasticamente. Dessa forma, quando comparados com os compósitos convencionais, a interação entre matriz e fase dispersa nos nanocompósitos, é muito mais eficiente.<sup>84,86,87</sup>

Figura 9 - Relação entre as dimensões das nanopartículas e a área superficial específica

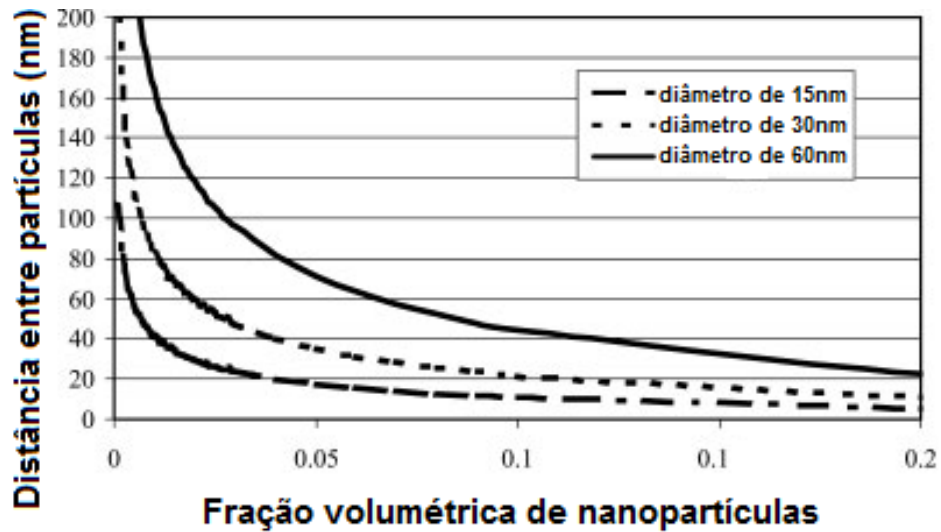


Fonte: Adaptado de Ajayan, Schadler e Braun.<sup>87</sup>

A região da matriz polimérica, na qual as interações entre as nanopartículas e a matriz polimérica modificam a dinâmica da cadeia e suas propriedades, é chamada de interfase. É a região matricial em torno dos reforços que mostra uma variação em suas propriedades, em relação às propriedades do contínuo da matriz. A interfase pode apresentar uma diferente mobilidade das cadeias, diferentes interações físico-químicas ou diferentes graus de cura e cristalinidade. Enquanto pequenas regiões de interfase existem nos compósitos convencionais, a interfase é de suma importância para nanocompósitos devido a essa alta área superficial por volume que as nanopartículas apresentam. Em nanocompósitos com reforços homoganeamente dispersos, é possível que a interfase esteja percolada por todo o nanocompósito.<sup>87,88</sup>

A Figura 10 mostra o espaçamento entre nanopartículas como uma função do tamanho de partícula. Ao aumentar a fração volumétrica de nanopartículas, a distância entre elas torna-se muito menor. Zhang *et al.* diz que essa pequena distância existente entre as nanopartículas resulta na formação da interfase. Em alguns casos, dependendo da dimensão e da fração volumétrica da partícula, a interfase pode se estender por todo o nanocompósito, formando assim uma rede percolada. Essa rede percolada é formada mais facilmente quando existe uma forte interação entre partícula e matriz polimérica. Por outro lado, a aproximação entre nanopartículas, leva a aglomeração devido à interações intermoleculares, sendo uma das principais dificuldades no processamento de nanocompósitos.<sup>87,89,90</sup>

Figura 10 - Distância entre nanopartículas em função da sua fração volumétrica

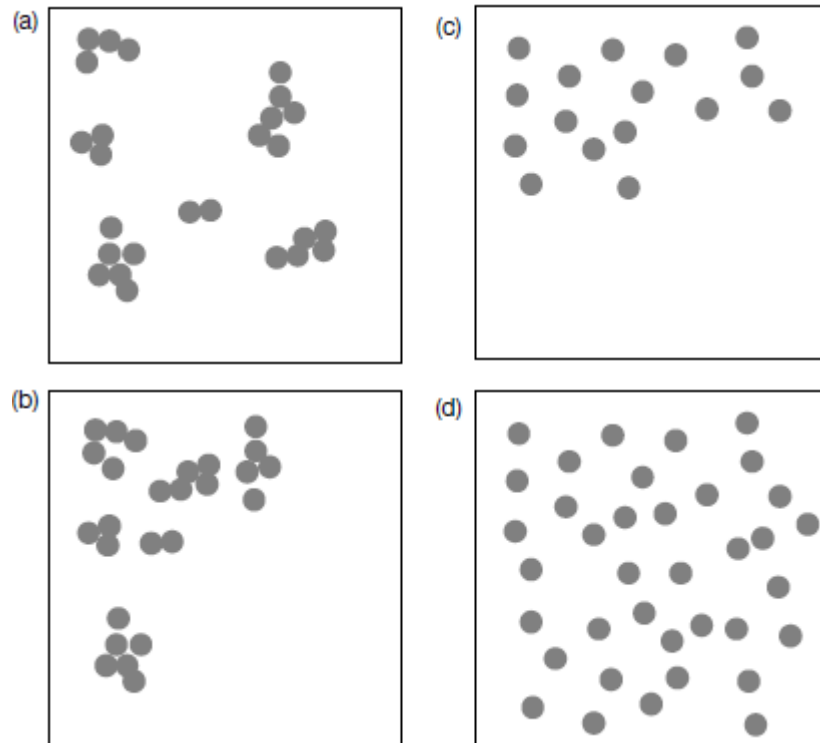


Fonte: Adaptado de Ajayan, Schadler e Braun.<sup>87</sup>

A melhoria de propriedades alcançada com a utilização de nanopartículas em nanocompósitos apenas ocorre quando as mesmas se encontram dispersas homogeneamente na matriz polimérica. Porém, entre essas nanopartículas existem forças intermoleculares de van der Waals, que resultam na formação de agregados, dificultando uma dispersão homogênea. Sem uma dispersão e distribuição adequada do reforço, os aglomerados podem atuar como defeitos, limitando as propriedades do nanocompósito.<sup>11,87,91</sup>

A Figura 11 apresenta os estados de dispersão que podem ser obtidos em um nanocompósito. A distribuição do reforço descreve a homogeneidade que com que ele está distribuído na matriz, já a dispersão descreve o nível de aglomeração.<sup>87</sup>

Figura 11 - Estados de dispersão de nanopartículas. (a) dispersão e distribuição homogêneas; (b) dispersão homogênea e distribuição não homogênea; (c) dispersão não homogênea e distribuição homogênea e (d) dispersão e distribuição homogêneas.



Fonte: Ajayan, Schadler e Braun.<sup>87</sup>

Na literatura, os nanocompósitos mais estudados são os reforçados com grafeno, nanotubos de carbono e argilas, além das partículas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e silicatos.<sup>86,92,93</sup> Entretanto atualmente, existe um crescente interesse na produção de nanocompósitos produzidos com recursos renováveis e sustentáveis. A produção desses materiais derivados de fontes naturais, sejam vegetais ou animais, é de grande interesse do meio acadêmico e industrial.<sup>11,85,94</sup>

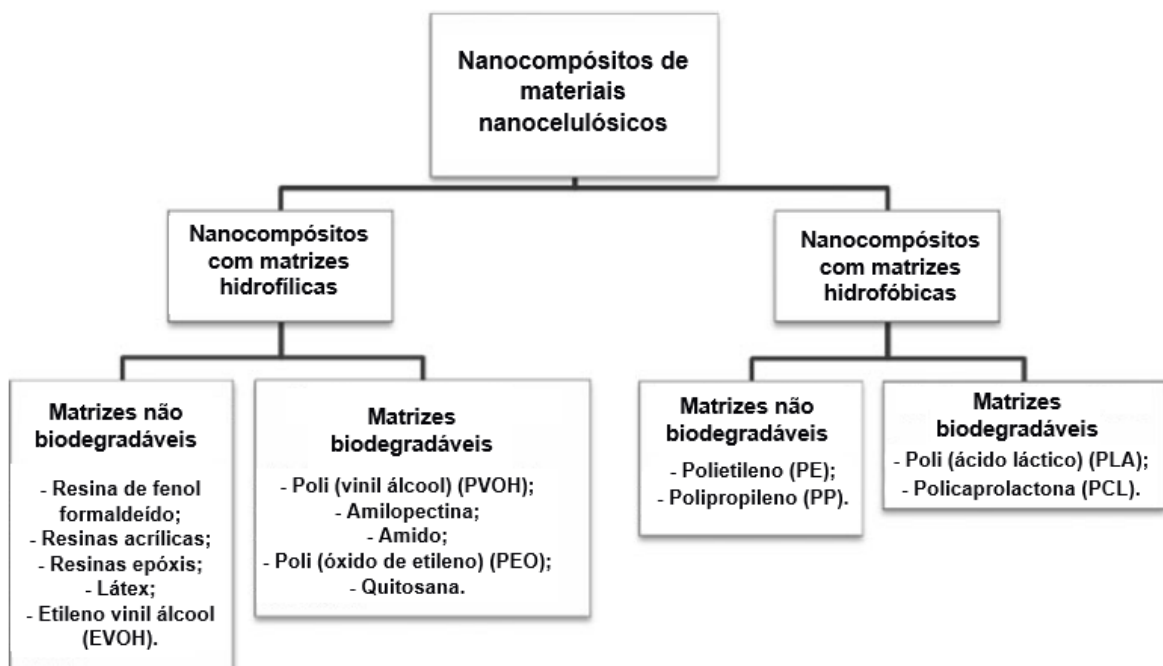
Nesse cenário, os nanocristais de celulose são uma alternativa viável para a produção de nanocompósitos, devido suas propriedades mecânicas e capacidade de reforço, baixo peso e a sua biodegradabilidade.<sup>11,94</sup> O uso da nanocelulose como reforço, vem da possibilidade de explorar sua alta rigidez e resistência.<sup>95</sup>

Entretanto, como qualquer nanopartícula, a principal dificuldade é obter uma dispersão homogênea da CNC em uma matriz polimérica. Além disso, as partículas de nanocelulose possuem uma forte tendência de auto associação devido à presença de grupos hidroxila na superfície de suas cadeias poliméricas. Essa aglomeração durante a preparação dos nanocompósitos pode limitar as propriedades mecânicas obtidas. Esse fenômeno é ainda maior para menores tamanhos de partícula.<sup>11</sup>

### 3.6 NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E CELULOSE

Como ilustrado na Figura 12, nanocompósitos que utilizam a nanocelulose como reforço em diferentes matrizes tem sido estudados, tais como matrizes de polímeros biodegradáveis como poli (ácido láctico), poli (vinil álcool), amido e policaprolactona. São utilizados também polímeros não biodegradáveis, derivados de petróleo, como o polietileno e o polipropileno.<sup>96</sup>

Figura 12 - Matrizes utilizadas na produção de nanocompósitos utilizando a nanocelulose como reforço



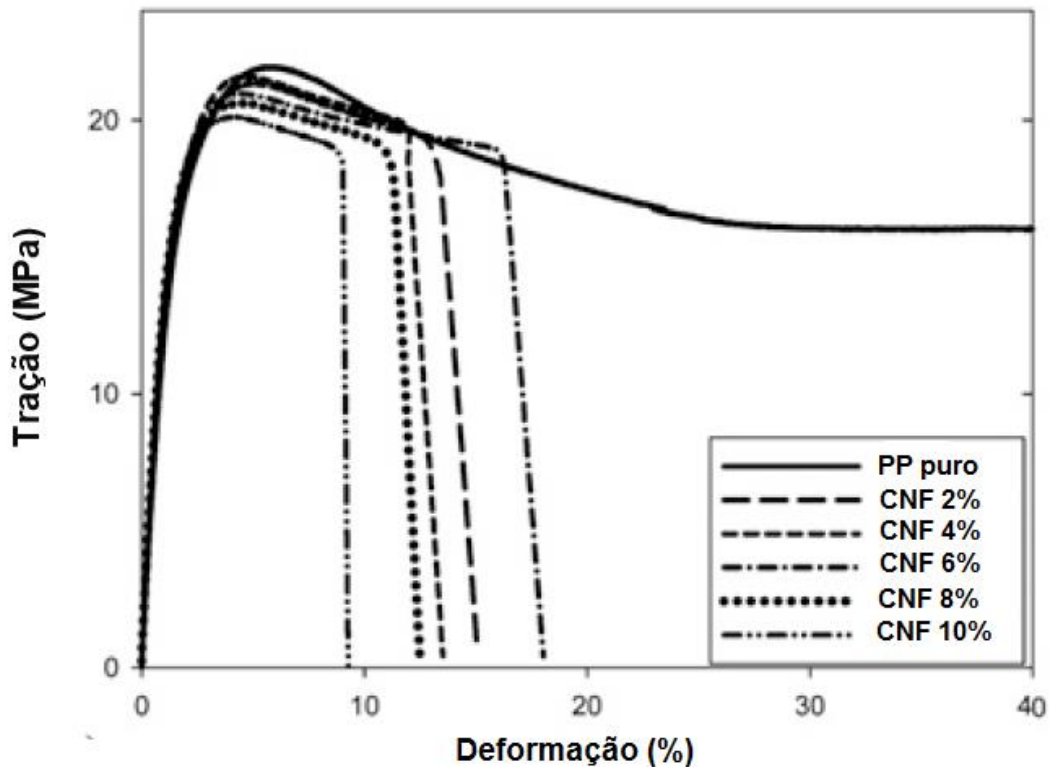
Fonte: Adaptado de Siró e Plackett.<sup>96</sup>

Existe uma preferência dos cientistas em se utilizar matrizes de polímeros termoplásticos ao invés de termofixos, devido ao seu rápido ciclo de produção e menor custo de processo. Dentre eles, o polipropileno possui diversas propriedades úteis para ser utilizado como matriz, como transparência, resistência à chama, estabilidade dimensional, possui alta temperatura de distorção térmica<sup>7-10</sup>

Um dos primeiros trabalhos a utilizar a nanocelulose como reforço para matrizes termoplásticas como polipropileno, poliestireno (PS) e polietileno, foi o de Boldizar *et al.* Em seu estudo, observou-se que o módulo elástico dos compósitos aumentou consideravelmente com a adição de nanocelulose.<sup>97</sup>

Yang e Gardner estudaram as propriedades mecânicas de nanocompósitos PP/celulose usando nanofibrilas de celulose em diferentes teores (2, 4, 6, 8 e 10% em peso). A CNF foi adicionada a matriz usando a técnica de mistura por fusão. Depois de secos, os compósitos foram granulados e injetados para serem submetidos a ensaios mecânicos. A Figura 13 mostra os resultados obtidos; a tensão e deformação de escoamento, bem como o limite de resistência diminuíram com o aumento do teor de nanofibrilas. Segundo os autores, a redução na resistência à tração depois da incorporação das nanofibrilas no PP foi causada pela incompatibilidade entre a fase dispersa celulose que é hidrofílica, e a matriz polimérica hidrofóbica.<sup>98</sup>

Figura 13 - Resultados obtidos no ensaio mecânico feito por Yang e Gardner



Fonte: Adaptado de Yang e Gardner.<sup>98</sup>

Vários trabalhos relatam a dificuldade de se trabalhar com matrizes termoplásticas, tais como PP e PE, e a CNC como reforço, pois a hidrofiliabilidade das fibras naturais afeta a adesão em matrizes hidrofóbicas, levando a problemas de compatibilidade. Para melhorar a compatibilidade entre a CNC e o PP, diferentes métodos podem ser aplicados, como modificação da superfície, polímeros graftizados,

surfactantes, agentes de compatibilização e a aplicação de diferentes fluxos durante o processamento.<sup>12-14</sup>

Hassanabadi *et al.* prepararam nanocompósitos de CNC e PP em uma extrusora dupla rosca, usando diferentes concentrações de polipropileno grafitizado com anidrido maleico como agente compatibilizante. Após extrudado, o material foi pelletizado e moldado por compressão. As propriedades em tensão obtidas variaram consideravelmente, tanto com a presença da CNC quanto com a concentração de agente compatibilizante. Os nanocompósitos com a adição de PPgAM apresentaram melhores propriedades, mostrando assim a eficiência do agente utilizado. A concentração ótima de compatibilizante utilizado foi de 1 para 7,5% de CNC. Nessa concentração, o PPgAM forma pontes entre o PP e as nanopartículas, agindo como um compatibilizante e aumentando a transferência de tensão. Segundo os autores, fica evidente que quando a concentração de compatibilizante é baixa, existe uma pequena quantidade de “sítios de acoplamento” e assim, não é possível a criação de ligações entre matriz e fase dispersa. Aumentando o teor de PPgAM, mais sítios ficam disponíveis para o acoplamento e há melhora das propriedades. Entretanto, quando as partículas da superfície já estão cobertas pelo compatibilizante, a adição de mais compatibilizante não produz uma melhor adesão, e as moléculas extras são dispersas pelo polímero agindo como lubrificante, o que leva a uma redução nas propriedades mecânicas. Essa concentração ótima de compatibilizante foi reportada também para outros sistemas.<sup>14,99,100</sup>

Bahar *et al.* preparam compósitos com nanocelulose em uma matriz de PP, onde foi utilizado o PPgAM como compatibilizante. O teor de CNC variou de 0 a 15% em massa. Os compósitos foram produzidos por solução e foram utilizados 0,8 e 2% de PPgAM. Um aumento no teor de CNC levou a um aumento no grau de cristalinidade da matriz polimérica. Os autores explicam que o reforço nanométrico pode agir como um agente nucleante na matriz polimérica e promover a cristalização. Além disso, nano reforços na forma de cristais poliméricos são ainda mais efetivos na cristalização.<sup>1</sup>

Ferrer *et al.* também estudaram as propriedades térmicas obtidas para compósitos de PP e CNF. Os nanocompósitos foram preparados utilizando uma extrusora dupla rosca e o teor de CNF foi de 1 e 3% em peso baseado na massa total do compósito. O PPgAM foi utilizado como compatibilizante. Semelhante ao observado por Bahar *et al.*<sup>1</sup>, a adição de CNF na matriz de PP levou a um aumento na

temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e no grau de cristalinidade ( $X_c$ ), o que é explicado pela presença das nanofibrilas que agem como agente nucleante.  $T_c$  e  $X_c$  também aumentaram com a presença do compatibilizante, indicando que a presença do mesmo melhorou as interações entre matriz e fibras.<sup>13</sup>

Bagheriasl *et al.* prepararam *masterbatches* de CNC e polietileno co-vinil álcool (EVOH) como compatibilizante, via solução e via fusão. Para produzir os nanocompósitos, os *masterbatches* foram misturados com o PP em um misturador interno. Depois disso, o material foi moldado por compressão para produzir as amostras. A adição da nanocelulose e do compatibilizante levou a um aumento da viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) e do módulo de armazenamento ( $G'$ ) quando comparados aos nanocompósitos sem adição de EVOH. Segundo o autor, a utilização do compatibilizante levou à uma melhor dispersão da CNC na matriz, tornando o material mais rígido, com um maior módulo.<sup>67</sup> Já Wang observou a influência do reforço, o autor relatou que a maior adição de nanofibrilas de celulose aumenta a  $\eta^*$  pois existirão mais interações entre partícula-partícula e partícula-polímero. Além disso o  $G'$  é maior para compósitos com maiores teores de reforço, o que é atribuído a rigidez natural da CNC que restringe a deformação do PP.

Diversos estudos de dispersão de nanopartículas em polipropileno já foram publicados, porém, segundo Covas, Novais e Paiva, os nanocompósitos produzidos por métodos de mistura por fusão ainda estão longe de alcançar um nível adequado de dispersão de nanopartículas.<sup>101</sup>

### 3.7 FLUXO ELONGACIONAL

A grande limitação no processamento de compósitos é a distribuição e dispersão uniforme do reforço na matriz, principalmente de nanocargas polares como a celulose, em matrizes apolares. O resultado é uma fraca adesão interfacial entre matriz e fibras resultando em propriedades insatisfatórias nos compósitos. Por outro lado, se existe uma boa distribuição e dispersão da fase dispersa, há maximização de propriedades, ou seja, a morfologia do compósito exerce influência sobre as propriedades do produto final.<sup>15,102</sup>

Na literatura existem diversos trabalhos que utilizam diferentes técnicas para melhorar essa adesão, como tratamento de superfície da celulose, modificações químicas e a utilização de compatibilizantes.<sup>102</sup> Além disso, a forma com que matriz e reforço são misturados para formar o compósito, está diretamente relacionada com a



sua morfologia. Duas principais formas de mistura são aplicadas na produção de compósitos, a mistura a partir dos componentes fundidos ou através de solução, utilizando-se de solventes. Porém, existem limitações relacionadas a utilização de solventes, como pequenas quantidades do produto final e a capacidade limitada de expandir esse processo a larga escala. Dessa forma, a mistura dos componentes fundidos é a forma mais utilizada para a produção de nanocompósitos.<sup>103</sup>

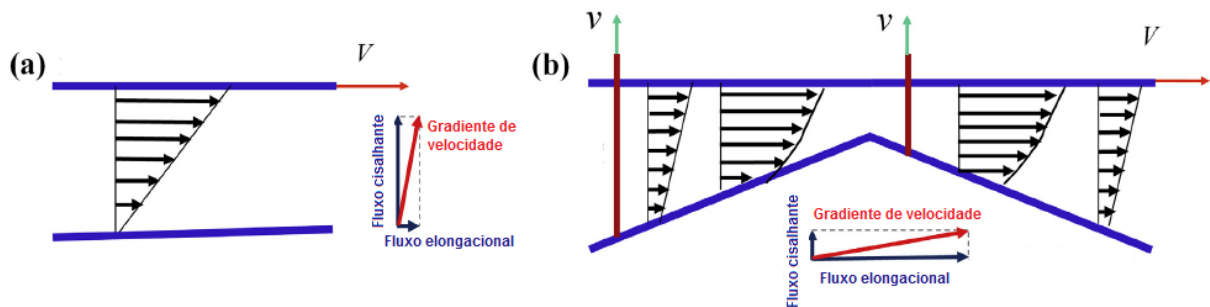
Dentre os processos de mistura por fusão, um dos mais comuns é a extrusão, que consiste na passagem do material fundido através de uma matriz, formando após a sua solidificação, um produto de seção transversal constante. Esse processo é realizado a partir da fusão e homogeneização do material a uma dada vazão, pressão e temperatura. A rosca é a responsável por homogeneizar e plastificar o polímero, aquecer o material até que este atinja o estado plástico e transportá-lo através da extrusora. No caso de compósitos, a rosca faz a mistura dos componentes por meio de cisalhamento, através do seu movimento de rotação. As extrusoras de rosca simples são as mais utilizadas pela indústria, mas podem ser substituídas por extrusoras de rosca dupla.<sup>104–106</sup>

As extrusoras de rosca simples possuem uma baixa capacidade de dispersar as nanocargas na matriz, já as de rosca dupla apresentam uma melhor dispersão quando equipadas com elementos de mistura dispersiva. Porém, em processos que envolvem fluxo de cisalhamento, a tensão necessária para promover a dispersão das nanopartículas geralmente requer altas taxas de cisalhamento que reduzem consideravelmente a viscosidade do polímero, demandando muita energia para promover uma eficiente dispersão.<sup>16,103</sup>

Alguns autores vem estudando dispositivos que utilizam o fluxo elongacional para a dispersão de cargas em nanocompósitos. Um fluxo elongacional ocorre em matrizes ou canais de seção não paralela (convergentes ou divergentes) por onde o polímero flui e é provocado pela aplicação de tensões normais ( $\sigma$ ), gerando alongamento e estiramento deste nas regiões de convergência. Ocorre em processos onde perfis são estirados como na fabricação de fios, filmes e em sopro de recipientes. A resistência do polímero fundido ao fluxo imposto, é chamada de viscosidade elongacional ( $\eta_e$ ).<sup>104,105</sup>

A Figura 14 apresenta um diagrama esquemático do perfil de velocidade de um polímero durante transporte e plastificação sob fluxo elongacional e fluxo cisalhante. Em a) tem-se o fluxo cisalhante, presente na extrusão. Durante o seu transporte ao longo da extrusora, o material sofre principalmente o efeito de uma deformação de cisalhamento. A componente normal do perfil de velocidade é chamada de fluxo de cisalhamento. Já em b) tem-se o perfil de velocidade do fluxo elongacional. Durante o transporte e plastificação, o espaço ocupado pelo material é variável, ou seja, o material passa por seções de diferentes diâmetros. Essas mudanças de seção em que o polímero é sujeito, aceleram e desaceleram o material a uma vazão constante, criando fortes fluxos elongacionais.<sup>107</sup>

Figura 14 - Perfil de velocidade de a) fluxo cisalhante e b) fluxo elongacional



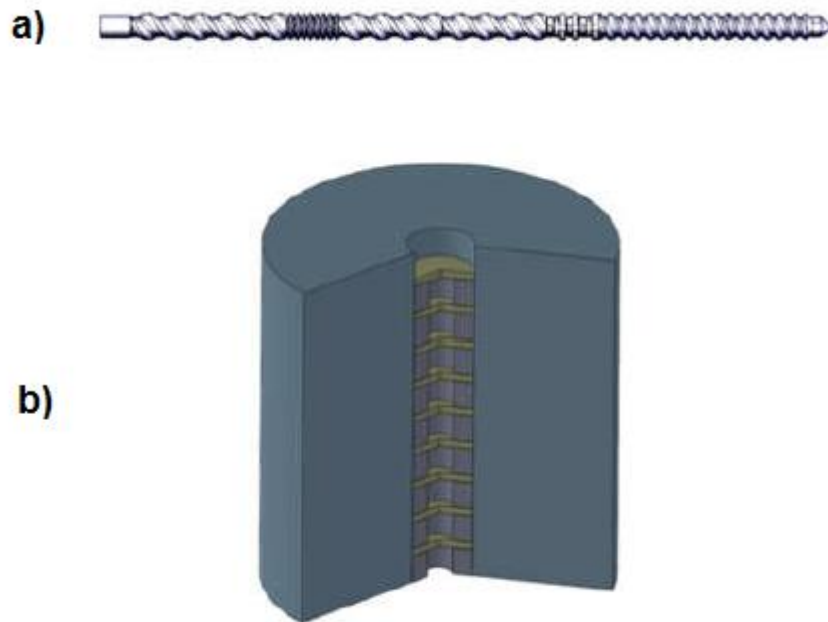
Fonte: Adaptado de Wu *et al.*<sup>107</sup>

O fluxo elongacional apresenta algumas vantagens sobre o fluxo de cisalhamento, como ser mais eficiente energeticamente, gerar uma melhor mistura dispersiva e distributiva, ter uma baixa dissipação de calor, não causar reaglomeração das partículas sólidas como reportado pelo cisalhante e ser economicamente viável. Além disso, é mais eficiente na mistura de materiais com diferentes viscosidades, pois a mistura por cisalhamento é incapaz de dispersar partículas que são mais de quatro vezes mais viscosas do que a matriz. E mais, para fluidos viscoelásticos, a viscosidade elongacional é três vezes a viscosidade newtoniana, o que promove maiores tensões hidrodinâmicas favorecendo a dispersão dos aglomerados.<sup>15,16,103</sup>

Covas, Novais e Paiva estudaram a diferença na dispersão de nanotubos de carbono (NTC) em uma matriz de polipropileno utilizando duas rotas de produção, uma extrusora dupla rosca e um dispositivo de fluxo elongacional. Esse dispositivo consiste de uma série de anéis, que possuem mesmo diâmetro externo, porém com

diâmetro interno alternado, variando entre 1 e 8 mm. A configuração de anéis gera seções convergentes e divergentes, o que induz altas tensões elongacionais ao material que passa pelo dispositivo. Os anéis localizam-se dentro de um barril que foi acoplado a um reômetro capilar e que pode ser desmontado para coletar amostras ao longo do fluxo. O material é aquecido no reômetro e o seu pistão pressiona o polímero para avançar pelo canal do dispositivo.<sup>101</sup> Uma representação dessa série de anéis, bem como o perfil da rosca da extrusora utilizada são mostrados na Figura 15.

Figura 15 - Dispositivos utilizados por Covas, Novais e Paiva, a) perfil da rosca e b) série de anéis utilizada no dispositivo de fluxo elongacional



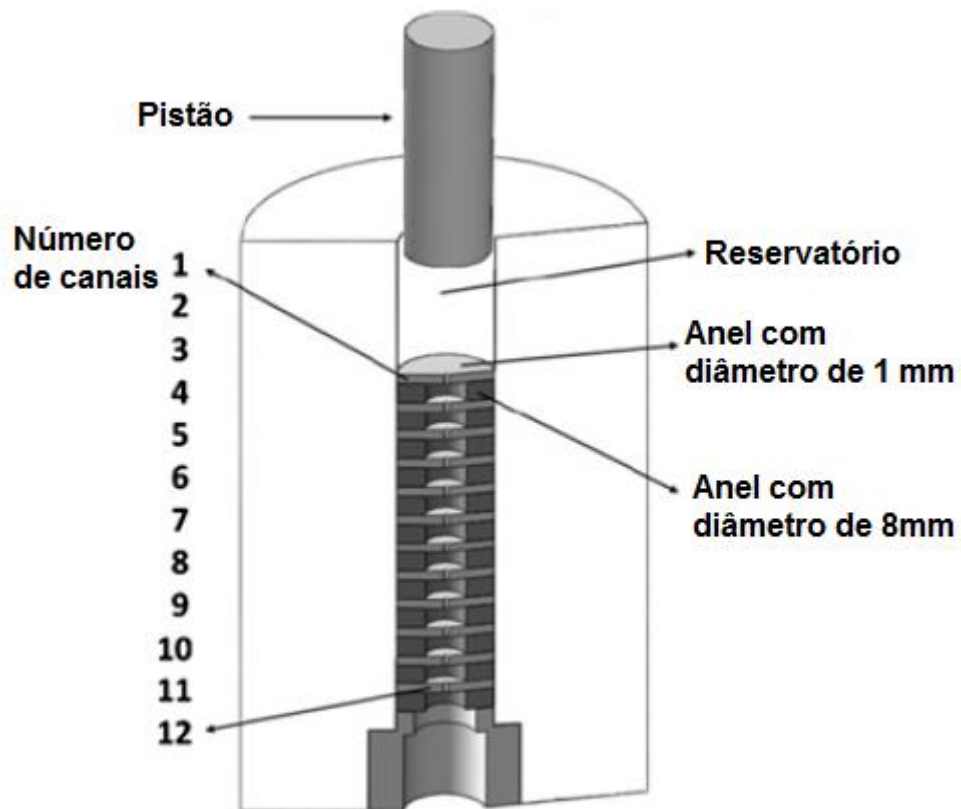
Fonte: Covas, Novais e Paiva.<sup>101</sup>

As amostras foram preparadas com 5% de nanotubos de carbono. Para o dispositivo, o material foi aquecido no reômetro a 220°C e o pistão avançou a uma velocidade de 6,25 mm/min. A partir de microscopia ótica e análises estatísticas de área de aglomerados, concluiu-se que o dispositivo de anéis melhorou consideravelmente a dispersão dos NTC na matriz de polipropileno em relação aos nanocompósitos produzidos na extrusora.<sup>101</sup>

O mesmo dispositivo foi utilizado em outro estudo mais detalhado realizado por Novais, Covas e Paiva, para avaliação da dispersão de nanotubos de carbono em

uma matriz termoplástica. Novamente, foram comparados compósitos produzidos por uma extrusora dupla rosca e pelo dispositivo de fluxo elongacional acoplado a um reômetro para um controle preciso de temperatura e velocidade do pistão, como mostrado na Figura 16. Foram produzidos também compósitos utilizando os dois processos em sequência.<sup>108</sup>

Figura 16 - Dispositivo utilizado por Novais, Covas e Paiva para produção de um fluxo elongacional



Fonte: Novais, Covas e Paiva.<sup>108</sup>

O dispositivo contém doze pares de anéis com diâmetros internos alternando entre 1 e 8 milímetros, induzindo assim, um fluxo convergente/divergente de 8:1. A contribuição para a dispersão vem do alto fluxo elongacional produzido. O material foi pré aquecido por 5 minutos e depois fundido a 220°C e o pistão avançou com uma velocidade de 6,25 mm/min. Além dos compósitos produzidos normalmente pelo dispositivo, foram retiradas amostras ao longo do conjunto de anéis para avaliar a evolução da dispersão ao longo destes, sendo retirada uma amostra a cada anel de 8

mm. Para isto, o conjunto era desmontado e as amostras eram coletadas ao longo da direção do fluxo.

Mais uma vez, observou-se que o dispositivo de fluxo elongacional produziu compósitos com menores aglomerados. O uso combinado das duas técnicas mostrou melhores dispersões em relação a extrusora, porém uma pior performance quando comparado ao uso apenas da sequência de anéis. Segundo os autores, isso é atribuído a reaglomeração dos nanotubos que ocorre quando os compósitos extrudados são submetidos a menores tensões hidrodinâmicas. A reaglomeração ocorre quando as amostras já extrudadas, são pré-aquecidas no reômetro por 5 minutos, antes de serem forçadas pelos anéis, dando tempo para que a reaglomeração ocorra.

Com relação a evolução da dispersão ao longo do dispositivo, observou-se através de microscopia ótica e cálculos de área de aglomerados que os primeiros pares de anéis são suficientes para promover certa dispersão, reduzindo o tamanho dos aglomerados. Porém, ao chegar no terceiro par de anéis houve uma estabilidade e a dispersão seguiu sem mudanças significativas até o sétimo par. Do par 8 ao 10, ocorreu nova mudança no tamanho dos aglomerados, auxiliando a dispersão. E nos últimos pares, 10 e 11, houve outra estabilidade, não havendo mudanças significativas.

Segundo os autores, as tensões hidrodinâmicas geradas pelo fluxo elongacional foram suficientes para promover o rompimento dos grandes aglomerados iniciais. Até chegar ao par 7, onde não foram observadas mudanças significativas, pois a dispersão dos aglomerados menores exigiria maiores tempos para o mesmo nível de tensão. A partir do par 8 chega-se a um novo patamar de dispersão e possivelmente, para notar um novo progresso seria necessário expor o material a tempos de residência mais longos. Porém, o reprocessamento do material através da mesma série de anéis não é uma alternativa viável, devido ao fenômeno de reaglomeração que ocorre no pré-aquecimento. Pode-se concluir então, que quanto menores os aglomerados, maior será o tempo de residência necessário para sua ruptura.<sup>108</sup>

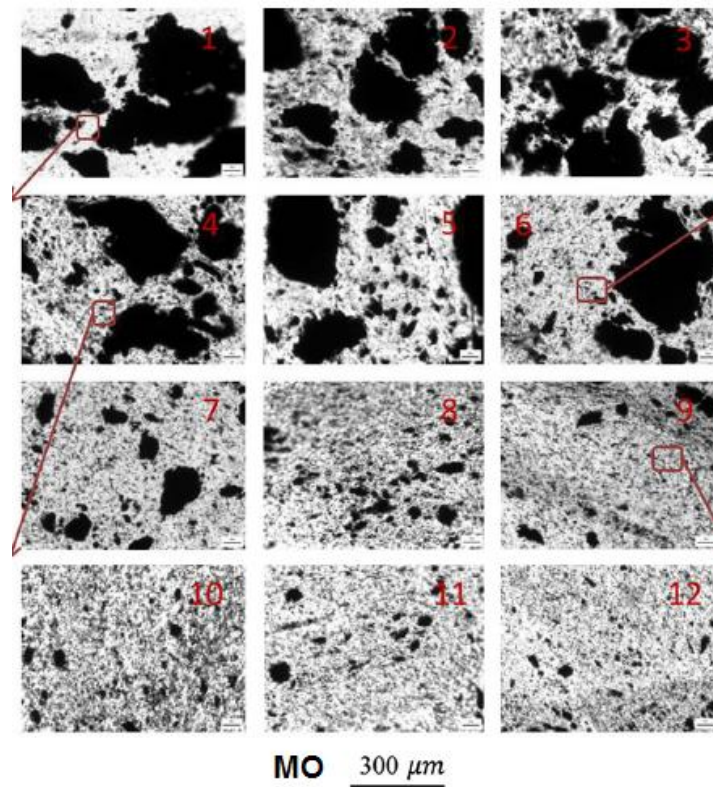
Jamali, Paiva e Covas avaliaram a evolução da dispersão utilizando diferentes velocidades de avanço do pistão do reômetro, mais uma vez com o mesmo dispositivo de fluxo elongacional. PP e 4% de NTC foram misturados na forma de pó e alimentados ao dispositivo acoplado ao reômetro em uma temperatura de 200°C.

Depois da etapa de pré-aquecimento por 15 minutos, o pistão foi avançado a velocidades que provocaram taxas de cisalhamento de 100, 1500 e 3000  $s^{-1}$ .<sup>109</sup>

Os resultados indicaram que mesmo com a taxa mais baixa de cisalhamento (100  $s^{-1}$ ), a tensão hidrodinâmica superou a resistência a coesão dos aglomerados, havendo uma significativa dispersão. Nos primeiros pares de anéis, a evolução da dispersão ainda é pequena, provavelmente porque um certo tempo de residência é necessário para causar a ruptura dos aglomerados. A maior taxa de redução de aglomerados ocorreu entre os pares 3 e 7. A partir do 8, a dispersão ocorreu em níveis menores seguindo até o último anel. Segundo os autores, quanto menores os aglomerados, menor a probabilidade de serem rompidos, como também já demonstrado por Paiva e Covas.<sup>100</sup> Assim, os maiores aglomerados são rompidos nos primeiros anéis, originando menores aglomerados. Para continuar obtendo progresso na dispersão, são necessárias maiores tensões hidrodinâmicas ou maiores tempos de residência. A evolução na dispersão da fase dispersa para uma taxa de cisalhamento de 100  $s^{-1}$  é mostrada na Figura 17.<sup>109</sup>

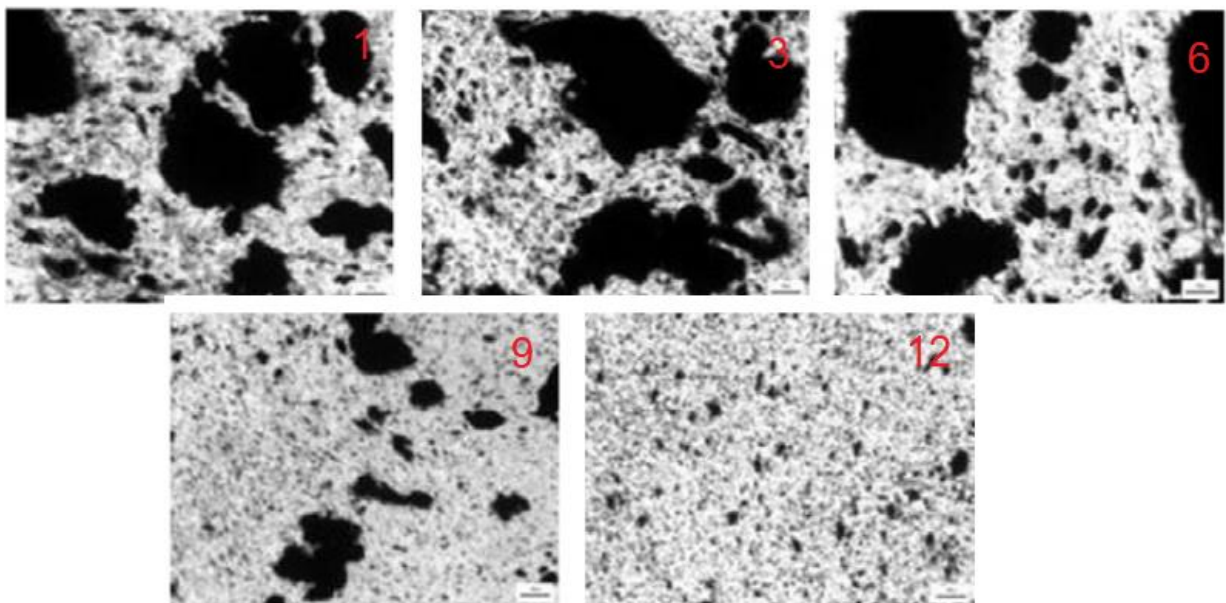
Uma taxa de cisalhamento de 3000  $s^{-1}$ , reduz os aglomerados presentes no primeiro par de anéis pela metade do tamanho dos observados para uma taxa de 100  $s^{-1}$ . Já os níveis de finais de dispersão são semelhantes para as duas taxas observadas. A Figura 18 mostra a evolução da dispersão ao longo dos anéis para a taxa de 3000  $s^{-1}$  e a Figura 19 exhibe a diferença entre as duas taxas em termos de área média de aglomerado.<sup>109</sup>

Figura 17 - Microscopias ópticas da evolução da dispersão utilizando uma taxa de cisalhamento de  $100 \text{ s}^{-1}$



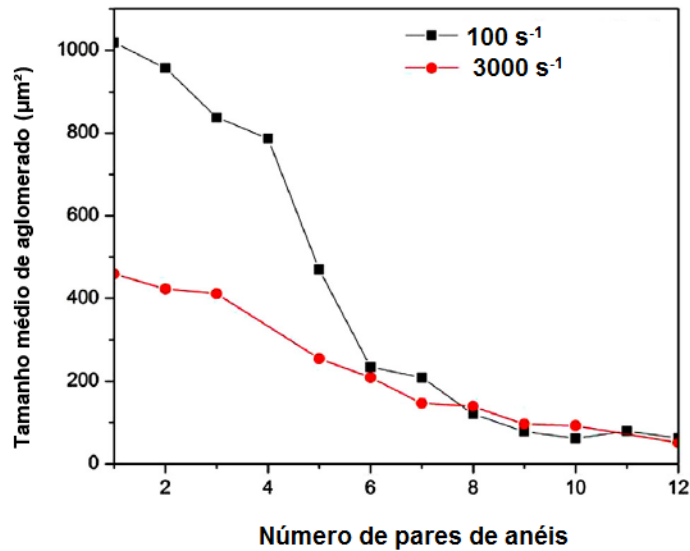
Fonte: Adaptado de Jamali, Paiva e Covas.<sup>109</sup>

Figura 18 - Microscopias ópticas da evolução da dispersão utilizando uma taxa de cisalhamento de  $3000 \text{ s}^{-1}$



Fonte: Adaptado de Jamali, Paiva E Covas.<sup>109</sup>

Figura 19 - Evolução do tamanho médio de aglomerados utilizando diferentes taxas de cisalhamento



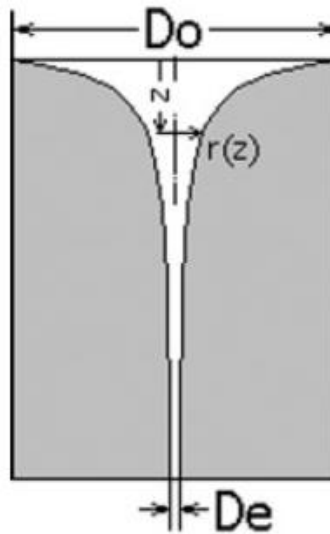
Fonte: Adaptado de Jamali, Paiva E Covas.<sup>109</sup>

Collier, Petrovan e Patil realizaram um estudo para determinação de propriedades em fluxo elongacional de alguns polímeros utilizando um reômetro capilar com uma matriz com canal semi hiperbólico, cuja representação está mostrada na Figura 20. Esse canal é semelhante ao utilizado por Covas e colaboradores em seus experimentos,<sup>101,108,109</sup> porém ao invés das seções convergentes e divergentes se darem de forma abrupta, a matriz hiperbólica faz com que essa passagem do polímero por regiões de diferentes diâmetros aconteça de forma menos brusca.<sup>110</sup>

O canal hiperbólico é designado para produzir uma taxa de deformação elongacional constante durante todo o fluxo. Para isso, o fluxo deve estar sob constante aceleração durante o escoamento, o que é alcançado com a redução da seção transversal do canal. Devido à taxa de deformação alongada constante e forte desenvolvimento de orientação, o fluxo através da matriz hiperbólica é assumido como puramente elongacional. O polímero fundido ao passar por este canal, tem sua orientação na direção do fluxo facilitada, pois a mudança de seção ocorre de forma gradual e menos brusca.<sup>110</sup>



Figura 20 - Representação de um canal com matriz hiperbólica



Fonte: Collier, Petrovan e Patil.<sup>110</sup>

Collier, Romanoschi e Petrovan ao estudarem as propriedades reológicas elongacionais do polipropileno, relataram que os efeitos das forças de orientação no fundido durante sua passagem pelo canal hiperbólico são tão fortes, que a contribuição das tensões cisalhantes se tornam desprezíveis em comparação, não necessitando de lubrificação para alcançar um fluxo puramente elongacional.<sup>111</sup>

Não foram encontrados artigos utilizando o fluxo elongacional para dispersão da celulose nanocristalina em matrizes termoplásticas para fins de comparação.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

A matriz polimérica dos nanocompósitos é o polipropileno homopolímero H301 da Braskem, com índice de fluidez de 10 g/10min. Esse material na forma de *pellets* foi micronizado em moinho criogênico na Universidade Federal de São Carlos para poder ser utilizado no dispositivo de mistura elongacional por canais hiperbólicos. Como reforço foi utilizada a celulose nanocristalina comercial da Celluforce, Canadá, obtida via hidrólise ácida. A Tabela 2 apresenta as principais características desta nanocelulose, conforme informações da Celluforce.

Tabela 2 - Dados técnicos da celulose nanocristalina - Celluforce

Parâmetro	Especificação
Densidade	0,7 g/cm <sup>3</sup>
Área superficial específica	400 m <sup>2</sup> /g
Diâmetro do nanocristal	2,3 - 4,5 nm (por Microscopia de Força Atômica)
Comprimento do nanocristal	44 - 108 nm (por Microscopia de Força Atômica)
Fração cristalina	0,88 (por DRX)
pH (disperso em água)	6-7
Teor de enxofre	0,86 - 0,89%
Teor de sulfato	246 - 261 mmol/kg

Fonte: Adaptado de Especificação do Produto do fabricante.<sup>112</sup>

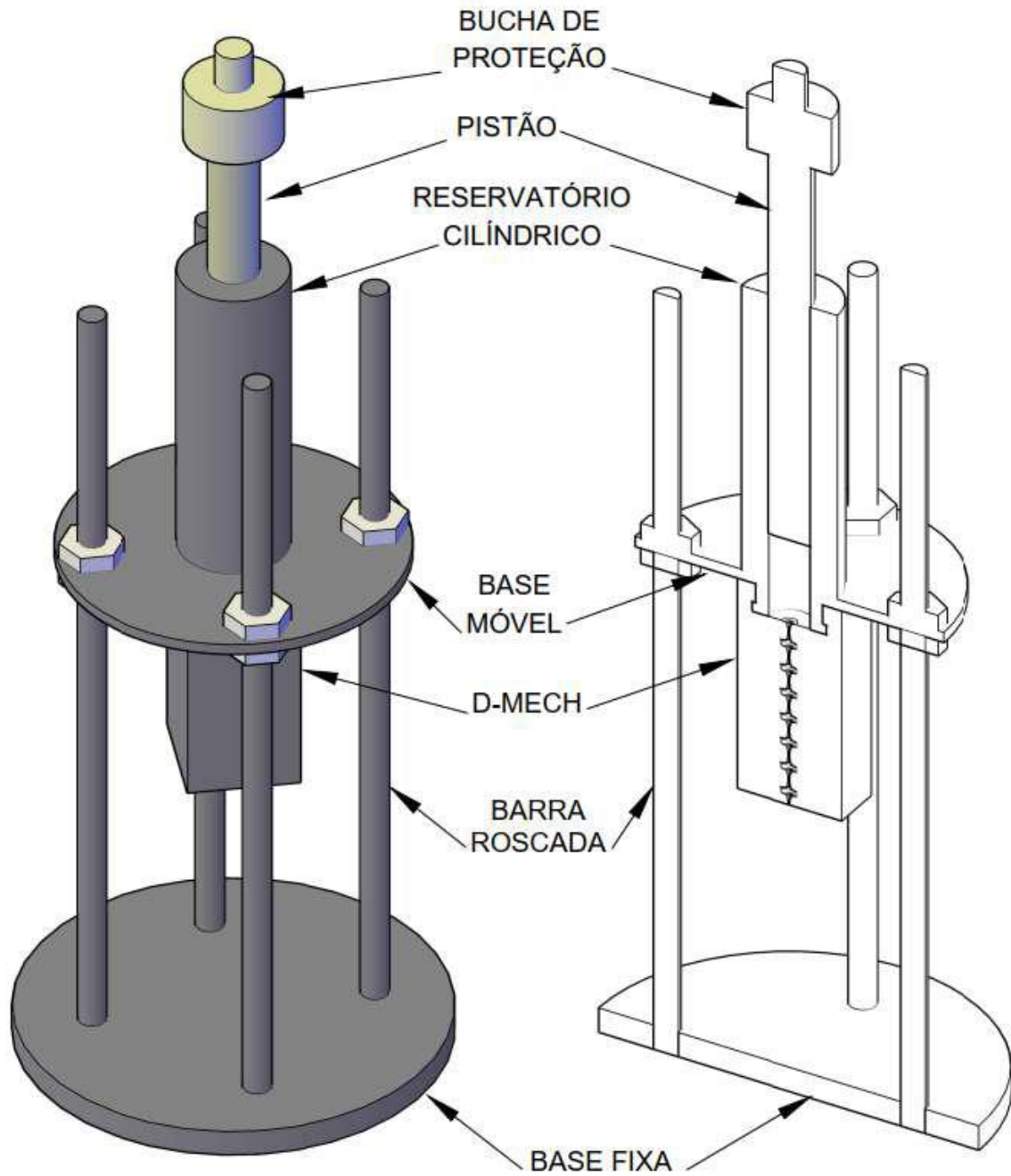
O compatibilizante utilizado foi o polipropileno graftizado com anidrido maleico FUSABOND (Dupont) com densidade de 0,904g/cm<sup>3</sup>, índice de fluidez de 22,4 g/10 min e teor de anidrido maleico de 1,4%.

#### 4.1.1 Dispositivo de mistura elongacional por canais hiperbólicos (D-MECH)

A Figura 21 mostra uma representação do dispositivo de mistura elongacional por canais hiperbólicos (D-MECH) que foi utilizado. Esse dispositivo foi projetado e produzido por Amadei,<sup>113</sup> com base em sistema desenvolvido por Covas e Collier.<sup>101,108-110,114-118</sup> O D-MECH possui um molde bipartido em alumínio, onde os canais hiperbólicos foram posicionados na parte central, com seções de diâmetro interno que variam entre 8 e 1 mm, mostrado na Figura 22. Esses diferentes diâmetros

criam seções convergentes e divergentes que aceleram e desaceleram o polímero que escoar a uma vazão constante, criando assim fortes fluxos elongacionais.

Figura 21 - Dispositivo modular de mistura por fluxo elongacional



Fonte: Amadei.<sup>113</sup>

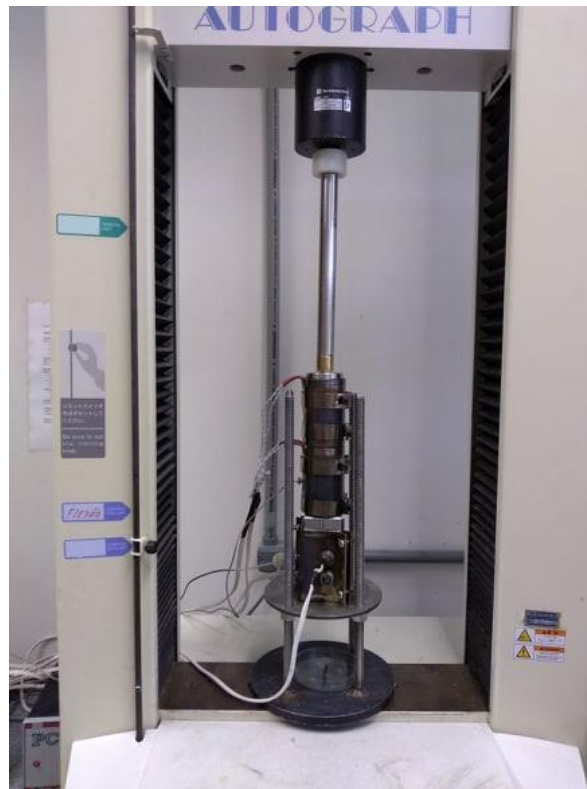
Figura 22 – Matriz hiperbólica utilizada no DMFE



Fonte: Adaptado de Amadei.<sup>113</sup>

O dispositivo é montado na base da máquina universal de ensaios mecânicos (SHIMADZU AUTOGRAPH AGS – 10 kN) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, como mostrado na Figura 23.

Figura 23 - Montagem do D-MECH na máquina universal de ensaios mecânicos



Fonte: Amadei.<sup>113</sup>

O D-MECH é posicionado de modo que seu pistão é colocado sobre o cabeçote móvel da máquina. Quando em modo de compressão, o cabeçote móvel avança o pistão com velocidade constante, forçando o material a passar pela matriz hiperbólica, enquanto a célula de carga mostra a força que está sendo exercida no material fundido.

A temperatura é medida por meio de controladores, um para o reservatório e outro para o D-MECH, onde são posicionados termopares. O aquecimento e fusão do material são realizados por meio resistências elétricas do tipo coleira com 500 W de potência.

## 4.2 PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

### 4.2.1 Produção via D-MECH

Para a produção dos nanocompósitos via D-MECH foram utilizados os seguintes parâmetros:

- Três diferentes teores de CNC: 0, 2 e 5%. Esses valores foram escolhidos pois condizem com os encontrados na literatura para esse reforço.<sup>14,119–122</sup>
- Três velocidades diferentes de avanço do cabeçote móvel da máquina universal de ensaios mecânicos: 2, 5 e 10 mm/min. Essas velocidades foram escolhidas, baseadas nos testes realizados por Amadei. A velocidade de 2 mm/min foi a mínima para extrudar o polímero através do dispositivo e a de 10 mm/min, a velocidade máxima para trabalhar com uma margem de segurança operacional da célula de carga.<sup>113</sup> Dessa forma, a velocidade de 5 mm/min também foi adotada pois é intermediária entre a máxima e a mínima.
- Três temperaturas de processo: 180, 190 e 200°C. Valores escolhidos pois são condizentes com os encontrados na literatura para esse tipo de material.<sup>7,13,14,68</sup> O polipropileno e a nanocelulose possuem diferentes janelas de processamento. Portanto, a temperatura para processar esse nanocompósito deve ser alta o suficiente para fundir o polipropileno e ao mesmo tempo, não degradar a nanocelulose.

Como existe um grande número de variáveis envolvidas no processo de produção dos nanocompósitos, foi utilizada uma matriz ortogonal de Taguchi para

determinação das condições que foram utilizadas em cada amostra. A utilização de um arranjo ortogonal implica na possibilidade de avaliar vários fatores com um número mínimo de testes. Como mostrado na Tabela 3, tem-se três fatores e três níveis.

Tabela 3 - Fatores e níveis utilizados para a produção dos nanocompósitos

<b>Fatores</b>	<b>Nível 1</b>	<b>Nível 2</b>	<b>Nível 3</b>
<b>% de CNC</b>	0	2	5
<b>Velocidade (mm/min)</b>	2	5	10
<b>Temperatura (°C)</b>	180	190	200

Fonte: A autora.

A partir desses níveis e fatores, foi construída a matriz ortogonal de Taguchi, com os parâmetros utilizados na produção dos nanocompósitos. Conforme a Tabela 4, foram produzidos no D-MECH, nanocompósitos em nove condições diferentes.

Tabela 4 - Matriz ortogonal de Taguchi com as condições utilizadas no preparo dos nanocompósitos via D-MECH

<b>Experimento</b>	<b>%CNC</b>	<b>Velocidade (mm/min)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
<b>1</b>	0	2	180
<b>2</b>	0	5	190
<b>3</b>	0	10	200
<b>4</b>	2	2	190
<b>5</b>	2	5	200
<b>6</b>	2	10	180
<b>7</b>	5	2	200
<b>8</b>	5	5	180
<b>9</b>	5	10	190

Fonte: A autora.

A nanocelulose e o polipropileno foram pesados e em seguida, colocados em estufa para eliminar qualquer umidade residual, a 60°C durante 24 horas. Após, a CNC foi colocada em um recipiente junto com o polipropileno e esses materiais foram pré-misturados por agitação manual antes de serem adicionados ao dispositivo.

Com o dispositivo montado sob a máquina universal de ensaios, foi feito então o pré-aquecimento de 5 minutos, a fim de fundir o material, onde para cada amostra foi respeitada a temperatura especificada na matriz ortogonal de Taguchi. Logo após

esse tempo, o avanço do cabeçote móvel foi acionado e dessa forma, começou a empurrar o pistão que força o material a passar pela matriz hiperbólica.

Ao final da matriz, foi posicionada uma placa de petri para coletar os filamentos obtidos. A coleta dos dados desse processamento foi realizada pelo *software* Trapezium da Shimadzu.

De maneira equivalente, a composição de número 6 foi reproduzida com a adição de compatibilizante, o polipropileno graftizado com anidrido maleico, onde sua proporção foi de 1:3 em peso em relação a nanocelulose.

#### 4.2.2 Produção via mini extrusora

Foram produzidos nanocompósitos utilizando uma mini extrusora de rosca simples, marca Filmaq 3D. Para isso, o polipropileno, a nanocelulose e o compatibilizante, quando utilizado, foram previamente pesados e secos em estufa, a 60°C durante 24 horas. Em seguida, esses dois materiais foram misturados e pré-misturados por agitação manual antes de serem adicionados à mini extrusora. A extrusão foi realizada a uma temperatura de 180°C e rotação de 30 rpm.

A Tabela 5 fornece a composição dos nanocompósitos produzidos via extrusão.

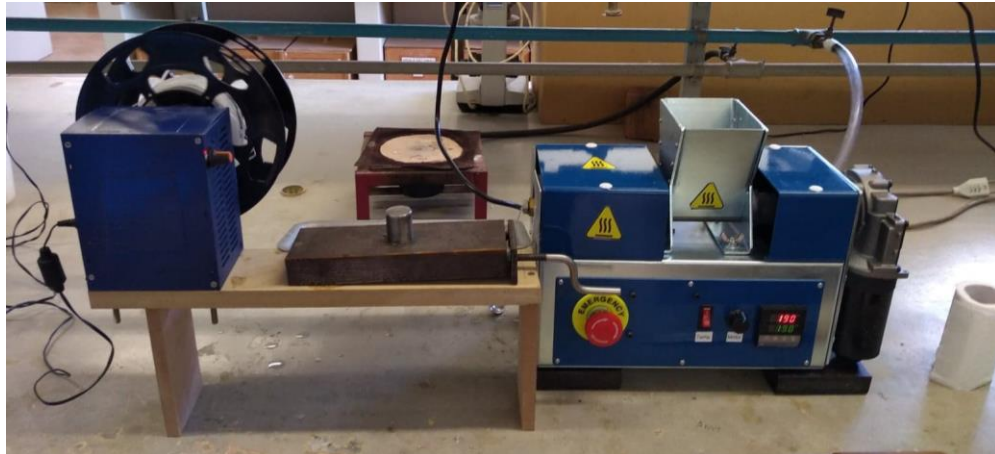
Tabela 5 - Composição dos nanocompósitos produzidos via extrusão

<b>Experimento</b>	<b>% CNC</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
<b>1</b>	0	180
<b>2</b>	2	180
<b>3</b>	5	180

Fonte: A autora.

No final da mini extrusora foi adaptado um sistema de puxamento, conforme mostrado na Figura 24.

Figura 24 - Processo de extrusão dos nanocompósitos utilizando a mini extrusora



Fonte: A autora.

#### 4.2.3 Produção via os dois processos em sequência

Também foram produzidos nanocompósitos utilizando os dois processos em sequência, ou seja, o material obtido via extrusão foi *pelletizado* e então, processado no D-MECH. A Tabela 6 fornece a composição das amostras produzidas via os dois processos.

Tabela 6 - Composição das amostras produzidas via os dois processos em sequência

Experimento	% CNC	Velocidade (mm/min)	Temperatura (°C)
1	2	10	180
2	5	10	180

Fonte: A autora.

Da mesma forma já mencionada no item 4.2.1., antes de ser adicionado ao dispositivo, o material foi seco em estufa a 60°C durante 24 horas. Os nanocompósitos foram produzidos de forma equivalente a 4.2.1. A velocidade escolhida foi a de 10mm/min e a temperatura de 180°C. As composições estudadas, bem como as nomenclaturas utilizadas para melhor identificação estão descritas de acordo com a Tabela 7. A nomenclatura das amostras identifica primeiro o processamento utilizado (D para o D-MECH, E para a extrusão e ED para os dois processamentos), a utilização ou não de PPgAM (com a letra C), o teor de CNC (o primeiro número) e a velocidade de processamento (o segundo número). Dessa forma, a amostra DC210, por exemplo,



foi produzida no D-MECH, com a adição de compatibilizante, com um teor de CNC de 2% e a uma velocidade de 10 mm/min.

Tabela 7 - Nomenclatura das amostras produzidas

Nomenclatura da amostra	Processamento	CNC (%)	PPgAM (%)	Velocidade D-MECH (mm/min)	Temperatura (°C)
D02	D-MECH	-	-	2	180
D05	D-MECH	-	-	5	190
D010	D-MECH	-	-	10	200
D22	D-MECH	2	-	2	190
D25	D-MECH	2	-	5	200
D210	D-MECH	2	-	10	180
D52	D-MECH	5	-	2	200
D55	D-MECH	5	-	5	180
D510	D-MECH	5	-	10	190
DC210	D-MECH	2	0,6	10	180
E0	Mini extrusora	-	-	-	180
E2	Mini extrusora	2	-	-	180
E5	Mini extrusora	5	-	-	180
ED210	Mini extrusora + D-MECH	2	-	10	180
ED510	Mini extrusora + D-MECH	5	-	10	180

Fonte: A autora.

## 4.3 CARACTERIZAÇÕES

### 4.3.1 Caracterização da celulose nanocristalina

#### 4.3.1.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliação da degradação térmica da nanocelulose pura. Esse ensaio foi realizado no equipamento de TG/DTA/DSC NETZSCH STA 449F3 na Universidade Federal do Paraná. A amostra foi aquecida até temperatura de 700°C a uma taxa de 10°C por minuto sob atmosfera de nitrogênio.

#### 4.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A análise de microscopia eletrônica de transmissão foi realizada a fim de caracterizar a morfologia da nanocelulose comercial da Celluforce. Esse ensaio foi feito no equipamento de microscopia Tecnai G2 F20 FEI-TEM, Phillips, pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar.

Os nanocristais foram diluídos em uma suspensão aquosa de concentração 0,04g/L. Após a diluição, a suspensão foi misturada à uma solução de ácido fosfotúngstico 2% (v/v), na proporção de 1:1 sob agitação constante por 15 minutos. Depois, a mistura foi gotejada em uma tela de cobre recoberta com carbono e seca a

temperatura ambiente por 24h. As amostras foram varridas por um feixe eletrônico de 200KV.

#### 4.3.1 Caracterização dos nanocompósitos

##### 4.3.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial

Os nanocompósitos foram submetidos a análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) no equipamento DSC 60 da Shimadzu, localizado no Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG. Essa análise foi feita a fim de verificar alterações nas temperaturas de transição térmicas, na entalpia e na cristalinidade do polipropileno com a adição do reforço ou com os diferentes processamentos utilizados.

O ensaio foi realizado em triplicata para todas as amostras. Dessa forma, as amostras retiradas dos filamentos, pesando de 5 a 7 mg foram acondicionadas em cadinhos de alumínio. As amostras foram aquecidas até 200°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, mantidas nessa temperatura por 3 minutos e em seguida resfriadas até 30°C a uma taxa de 10°C/min. Foram realizados dois ciclos de aquecimento e resfriamento, sendo que as temperaturas de transição foram registradas durante o segundo ciclo, visto que o primeiro foi feito para a eliminação da história térmica da amostra. O ensaio foi feito sob atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 50ml/min.

As temperaturas de transição características foram determinadas, sendo a temperatura de fusão ( $T_m$ ) correspondente ao pico máximo endotérmico de fusão e a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) correspondente ao pico máximo exotérmico de cristalização. Os valores de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e de entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) foram calculados através das áreas dos respectivos picos. Dessa forma, o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) pode ser calculado pela Equação 1:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H^{\circ}_m \cdot \emptyset} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde:  $\Delta H_m$  é a variação da entalpia no processo de fusão da amostra,  $\emptyset$  é a fração de PP na mistura,  $\Delta H^{\circ}_m$  é a variação da entalpia no processo de fusão para a amostra 100% cristalina, no caso do polipropileno  $\Delta H^{\circ}_m = 207 \text{ J/g}$ .<sup>123</sup>

#### 4.3.1.2 Caracterização Reológica

Os ensaios reológicos foram realizados utilizando-se o equipamento Hybrid Rheometer, da marca TA, modelo Discovery HR-2. Nesse ensaio foram utilizadas placas paralelas com 25 mm de diâmetro e distância entre as mesmas de 1 mm. A temperatura utilizada foi de 180°C para todas as amostras.

Inicialmente, determinou-se a região de viscoelasticidade linear das amostras, utilizando uma frequência de 10 rad/s e varrendo-se a faixa de deformação de 0,0125 a 12,5%. Após, fixou-se a deformação em 0,1% para os ensaios de cisalhamento oscilatório, fazendo-se uma varredura de frequência de 0,01 a 600 rad/s. Dessa forma, foi determinada a viscosidade complexa em função da frequência e do tempo, o módulo de armazenamento e o módulo de perda.

#### 4.3.1.3 Microtomia

A microtomia das amostras para preparação de corpos de prova para microscopia foi realizada no Centro Técnico Histopatológico de Curitiba. As amostras foram blocadas em parafina fundida a 65°C e em seguida, resfriadas em placas refrigeradas para solidificação da parafina.

Depois disso, os blocos permaneceram sobre as placas refrigeradas a 5°C durante 15 minutos, com o intuito de evitar deformações plásticas nos nanocompósitos durante o corte. Os cortes foram realizados com o micrótomo rotativo manual American Optical 820. Os filmes obtidos foram posicionados sobre lâminas de vidro.

#### 4.3.1.4 Microscopia Óptica

A microscopia óptica foi utilizada para avaliar a dispersão das nanocargas na matriz de polipropileno. As imagens foram obtidas a partir dos filmes produzidos via microtomia com o auxílio de um microscópio ótico de luz transmitida modelo Olympus, pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG.

A partir das imagens obtidas e com o auxílio do software *Image J*, foram quantificadas algumas características dos nanocompósitos que podem inferir a dispersão das nanocargas.

Como uma indicação geral, o nível de dispersão pode ser considerado como inversamente proporcional a razão de área. A razão de área ( $A_r$ ) é a fração percentual

da área analisada ocupada por partículas e aglomerados, sendo calculada conforme a Equação 2. Onde  $\sum A_n$  corresponde a soma das áreas de  $n$  partículas e aglomerados e  $A_t$  é a área total em cada imagem analisada. Quanto menor a razão de área, menos aglomerados de nanopartículas estão presentes, portanto, melhor foi a dispersão.

$$Ar (\%) = \frac{\sum A_n}{A_t} \cdot 100 \quad (2)$$

#### 4.3.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada na CNC pura a fim de observar os aglomerados iniciais. Para os nanocompósitos, foram obtidas imagens dos filmes preparados para microscopia óptica e também da superfície de fratura dos filamentos. As imagens foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura Vega 3, da Tescan, instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuário da UEPG. A tensão de aceleração utilizado foi de 15 kV e o modo de obtenção das imagens foi por elétrons secundários.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

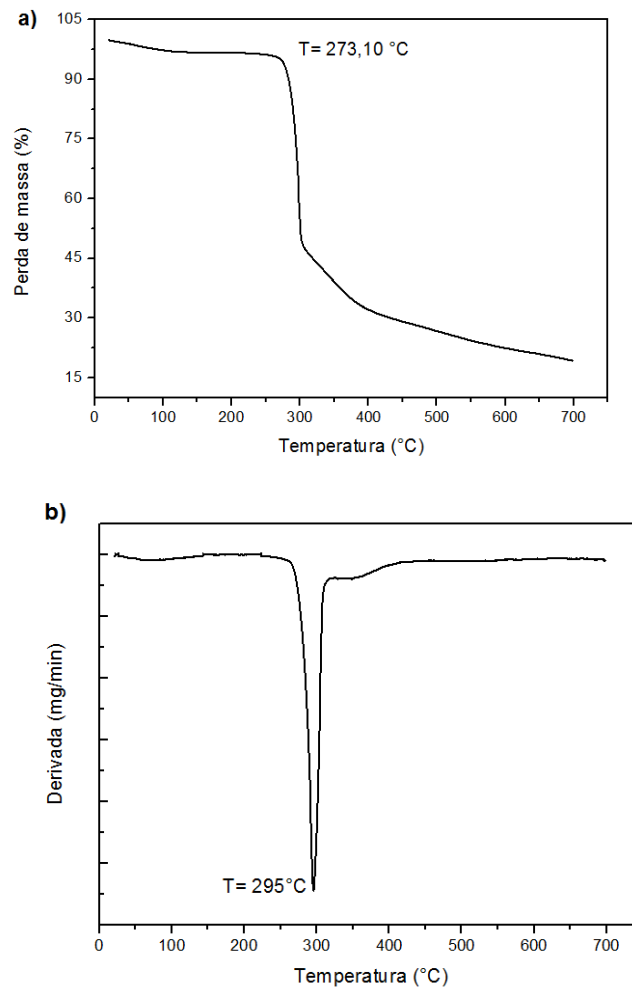
### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE NANOCRISTALINA

#### 5.3.1 Análise Termogravimétrica

A Figura 25 apresenta a análise termogravimétrica realizada na celulose nanocristalina. Na Figura 25 – a pode-se observar que a degradação da celulose nanocristalina ocorre em duas etapas. Na primeira, têm-se uma pequena perda de massa, logo antes da temperatura de 100°C, o que corresponde à evaporação da umidade presente na CNC. Já a segunda etapa, que começa em aproximadamente 273°C, é a decomposição da nanocelulose, com o pico em 295°C, como mostrado da curva de DTG (Figura 25 –b).

Dessa forma, pressupõe-se que o amarelamento e degradação causado nos nanocompósitos após longos tempos de processamento seja proveniente do comportamento térmico da nanocelulose.<sup>124</sup> A baixa estabilidade térmica dessa CNC comercial ocorre devido à presença dos grupos sulfatos na superfície da nanocelulose que foi produzida via hidrólise ácida com a utilização do ácido sulfúrico. Se o ácido hidrocloreídrico for utilizado para realizar a hidrólise, a estabilidade térmica dos nanocristais produzidos será melhorada, porém os nanocristais terão uma maior tendência a aglomeração devido à falta de repulsão eletrostática entre as nanopartículas.<sup>125,126</sup>

Figura 25 - Análise termogravimétrica da nanocelulose cristalina, a) TG e b) DTG



Fonte: A autora.

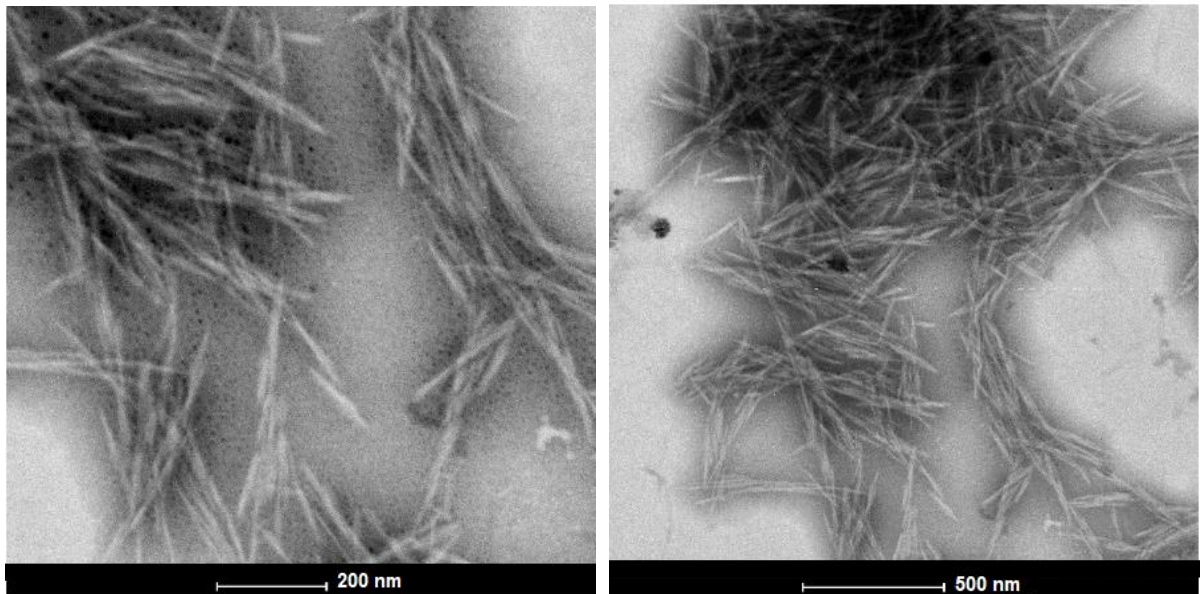
Roman e Winter estudaram o efeito dos grupos sulfato no comportamento térmico da nanocelulose bacteriana produzida via hidrólise com ácido sulfúrico. Segundo eles, consideráveis reduções na temperatura de início de degradação ocorreram com o aumento de pequenas quantidades de grupos sulfato, diminuindo a estabilidade térmica dos nanocristais.<sup>127</sup>

Wang comparou o comportamento térmico da CNC, obtida via hidrólise ácida a partir da celulose microcristalina comercial, com o da própria CMC. Segundo ele, a CNC começa a sua decomposição a temperaturas mais baixas em relação a CMC. Essa diferença ocorre principalmente pela diferença de tamanho dessas partículas. A nanocelulose apresenta um número grande de cadeias em sua superfície, por causa de seu menor tamanho e alta área superficial, dessa forma, essas cadeias começam a se decompor em temperaturas menores.<sup>126</sup>

### 5.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) permitiu avaliar a morfologia da nanocelulose comercial da Celluforce. A Figura 26 mostra as imagens obtidas via MET. A diluição da nanocelulose com o ácido fosfotúngstico foi satisfatória para visualização dos *nanowhiskers*, embora em certas regiões, alguns aglomerados ainda sejam observados.

Figura 26 - Microscopia eletrônica de transmissão da celulose nanocristalina comercial da Celluforce



Fonte: A autora.

A partir das imagens obtidas por MET, foi medida a razão de aspecto dos *nanowhiskers*, isto é, a razão entre seu comprimento e diâmetro. A Tabela 8 apresenta os resultados encontrados, que estão condizentes com o que se apresenta na ficha técnica do material.

Tabela 8 - Dimensões medidas para a celulose nanocristalina comercial da Celluforce

	Comprimento médio (nm)	Diâmetro médio (nm)	Razão de aspecto
<b>CNC Celluforce</b>	197	9	~ 22

Fonte: A autora.

Na literatura podem ser encontradas diferentes razões de aspecto para a nanocelulose cristalina, que variam com a fonte que ela é extraída e com o método de extração. Comparando os valores encontrados em trabalhos já publicados (Tabela 1), a nanocelulose comercial da Celluforce apresentou uma maior razão de aspecto em

relação a CNC obtida do resíduo de algodão, da casca de arroz, do bagaço da cana de açúcar e da fibra de papel corrugado. Os processos de extração utilizados para obter a nanocelulose de alguma fonte são trabalhosos e demandam tempo para a produção de quantidades significativas para serem utilizadas para a produção de nanocompósitos. Portanto, a nanocelulose comercial foi escolhida para ser utilizada neste trabalho.

#### 5.4 ANÁLISE DOS PROCESSAMENTOS

De acordo com o tempo de pré-aquecimento que foi fixado em 5 minutos para todas as amostras e a velocidade de avanço do pistão em cada composição, a Tabela 9 fornece o tempo de processamento total da última seção de filamento a sair do D-MECH para os diferentes nanocompósitos produzidos.

Tabela 9 - Tempo total de processamento no D-MECH

<b>Amostra</b>	<b>Tempo total de processamento (min)</b>
<b>D02</b>	35
<b>D05</b>	17
<b>D010</b>	11
<b>D22</b>	35
<b>D25</b>	17
<b>D210</b>	11
<b>D52</b>	35
<b>D55</b>	17
<b>D510</b>	11
<b>ED210</b>	11
<b>ED510</b>	11
<b>DC210</b>	11

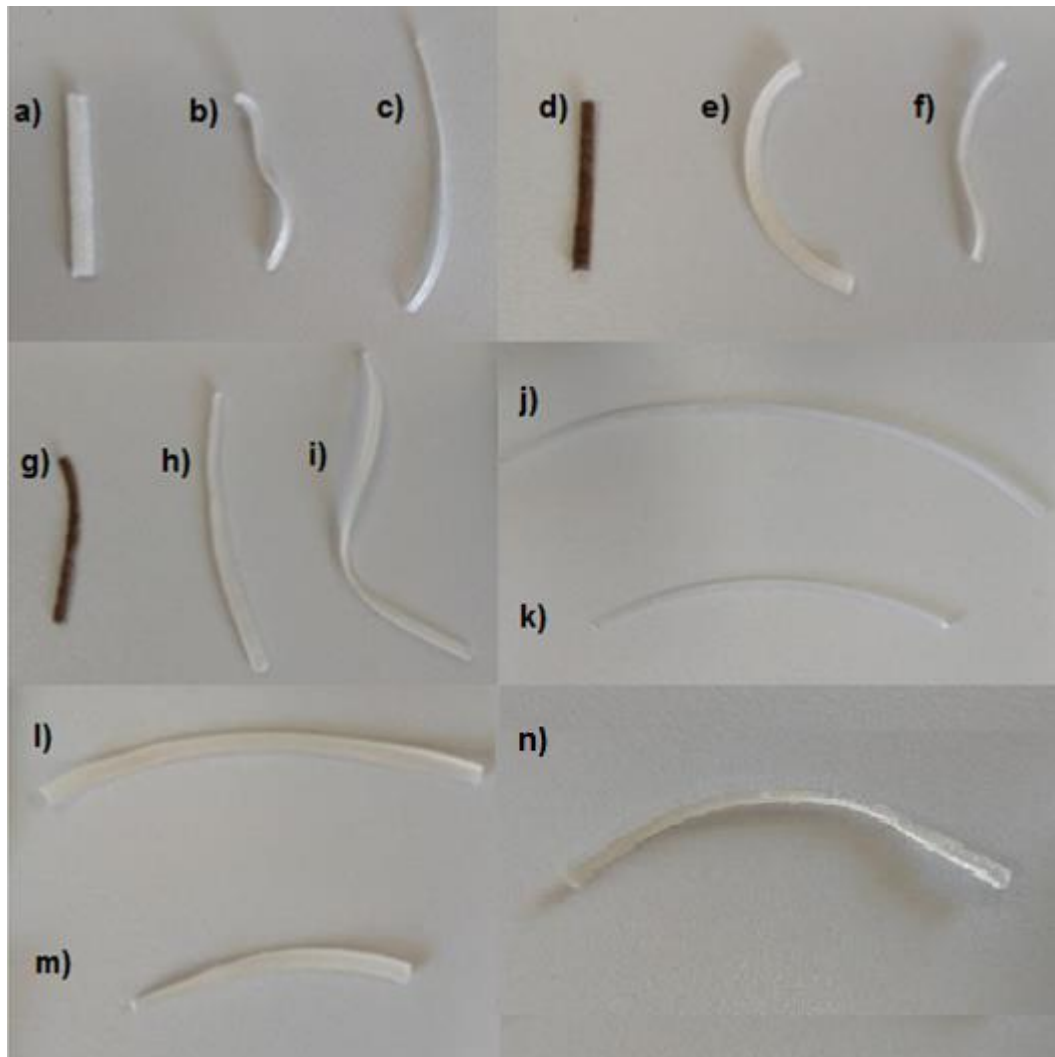
Fonte: A autora.

A Figura 27 mostra seções dos filamentos dos compósitos extrudados. Nota-se que não foi possível produzir filamentos com adição de CNC a uma velocidade de 2 mm/min, pois o elevado tempo de processamento degradou os nanocompósitos, devido à baixa estabilidade térmica da nanocelulose. Os resultados da análise termogravimétrica em 5.1.1. permitem avaliar melhor essa condição. Dessa forma, os



demais ensaios foram realizados somente nas amostras produzidas com velocidades de 5 e 10 mm/min.

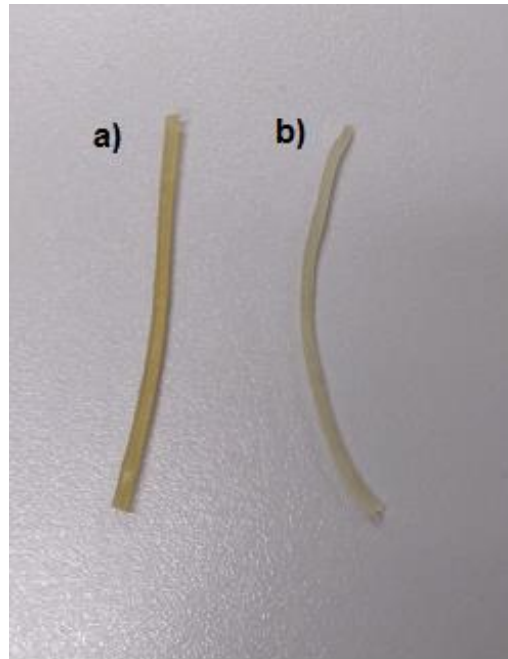
Figura 27 - Seções dos filamentos produzidos: a) D02, b) D05, c) D010, d) D22, e) D25, f) D210, g) D52, h) D55, i) D510, j) E2, k) E5, l) ED210, m) ED510 e n) DC210



Fonte: A autora.

Para as amostras que foram produzidas via os dois processos em sequência, a velocidade do D-MECH escolhida foi de 10 mm/min, uma vez que com um tempo de residência de 17 minutos para as amostras extrudadas a uma velocidade de 5mm/min, houve amarelamento dos últimos filamentos extrudados. A Figura 28 apresenta a diferença entre a última seção de filamentos extrudada: a) 10 mm/min e b) 5 mm/min.

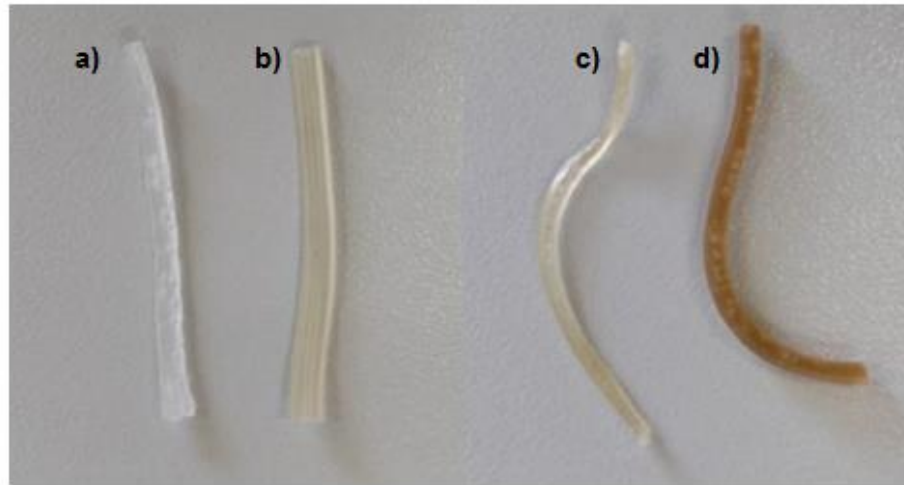
Figura 28 - Comparação entre a última seção de filamento extrudada: a) 10 mm/min e b) 5 mm/min



Fonte: A autora.

A Figura 29 apresenta as diferenças entre a última seção de filamento produzida via D-MECH e via os dois processos em sequência. Percebe-se que na utilização dos dois processos, houve um maior amarelamento em relação à utilização somente do D-MECH, e que no caso da amostra com 5% de CNC, essa degradação foi ainda maior.

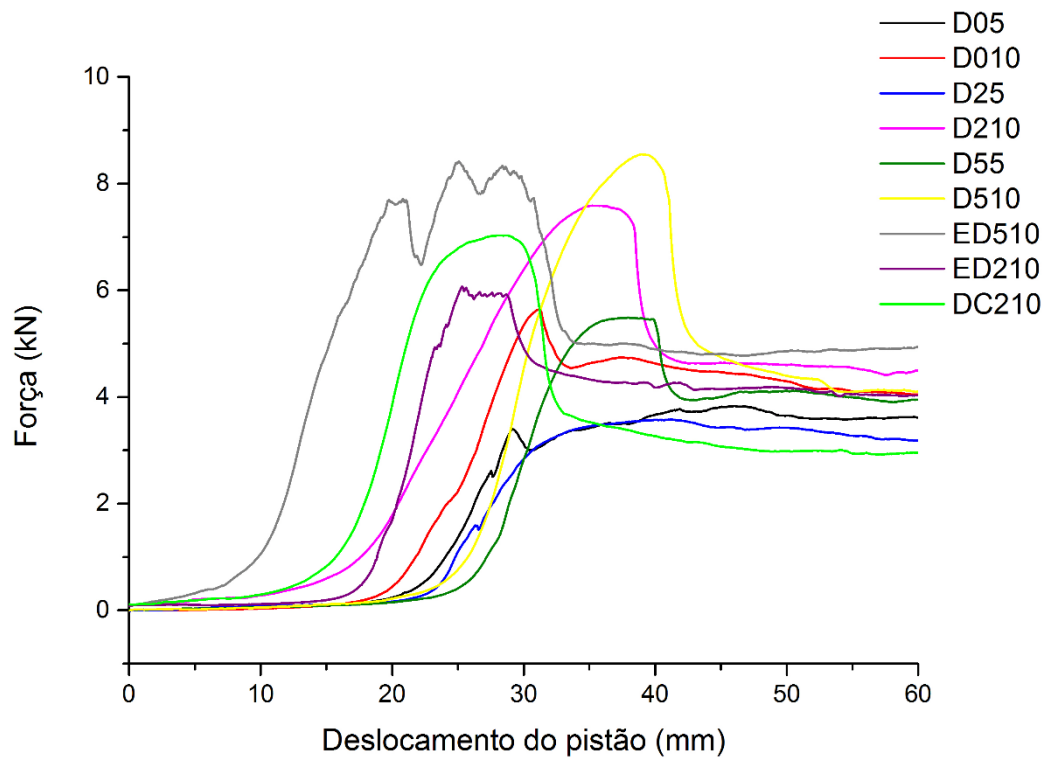
Figura 29 - Diferença entre a última seção produzida via D-MECH e via os dois processos em sequência: a) D210, b) ED210, c) D510, d) ED510



Fonte: A autora.

Na Figura 30 são apresentadas as curvas de força vs deslocamento obtidas através do avanço do pistão durante a extrusão dos materiais utilizando o D-MECH.

Figura 30 - Gráfico de força do pistão durante as extrusões utilizando o D-MECH



Fonte: A autora.

Pela Figura 30, percebe-se que para todas as extrusões, conforme o pistão avança e entra em contato com o material que se encontra no fundo do cilindro, a força aumenta gradativamente, o que era esperado, visto que o mesmo sofre uma compressão, sendo forçado a passar pelos canais hiperbólicos, que possuem menor diâmetro que o cilindro. A força então, chega a um valor máximo, que corresponde ao momento em que o material em forma de filamento, começa a sair pelo final do canal hiperbólico.

Após o filamento começar a sair, a força tende a cair e em seguida se estabilizar, permanecendo dessa forma até o fim do avanço do pistão, que foi programado para finalizar seu curso. Sendo que esta queda foi acentuada nas amostras com a presença da CNC. Pequenas flutuações na estabilidade da curva durante a saída do filamento ocorreram devido ao peso do filamento que sai do molde verticalmente.

Nota-se que o teor de nanocelulose influencia a força necessária para começar a extrusão. As amostras com 5% de CNC exigiram uma maior força para extrudar os filamentos, o que já era esperado uma vez que a nanocelulose é amplamente utilizada como agente espessante.<sup>6,20,128</sup> Esse aumento da força é pronunciado no momento inicial da extrusão, correspondente ao pico da curva. Entretanto, quando a força se estabiliza, se torna semelhante para algumas das composições.

Nessa região de estabilidade da força, que é onde a extrusão está ocorrendo, nota-se que a influência da velocidade do pistão se torna maior do que a do teor de nanocelulose, uma vez comparando que a amostra com 2% de CNC extrudada a uma velocidade de 10 mm/min exigiu uma força maior que a amostra com 5% de CNC a uma velocidade de 5 mm/min.

A Tabela 10 apresenta a força média na região estável para compressão do filamento, bem como a pressão exercida pelo pistão nessa região.

Tabela 10 - Força média e pressão calculada na região da extrusão

<b>Amostra</b>	<b>Força média (kN)</b>	<b>Pressão (MPa)</b>
<b>D05</b>	3,60	8,68
<b>D010</b>	4,14	9,97
<b>D25</b>	3,30	7,94
<b>D210</b>	4,47	10,77
<b>D55</b>	4,01	9,64
<b>D510</b>	4,11	9,89
<b>ED210</b>	4,14	9,96
<b>ED510</b>	4,88	11,75
<b>DC210</b>	3,55	8,55

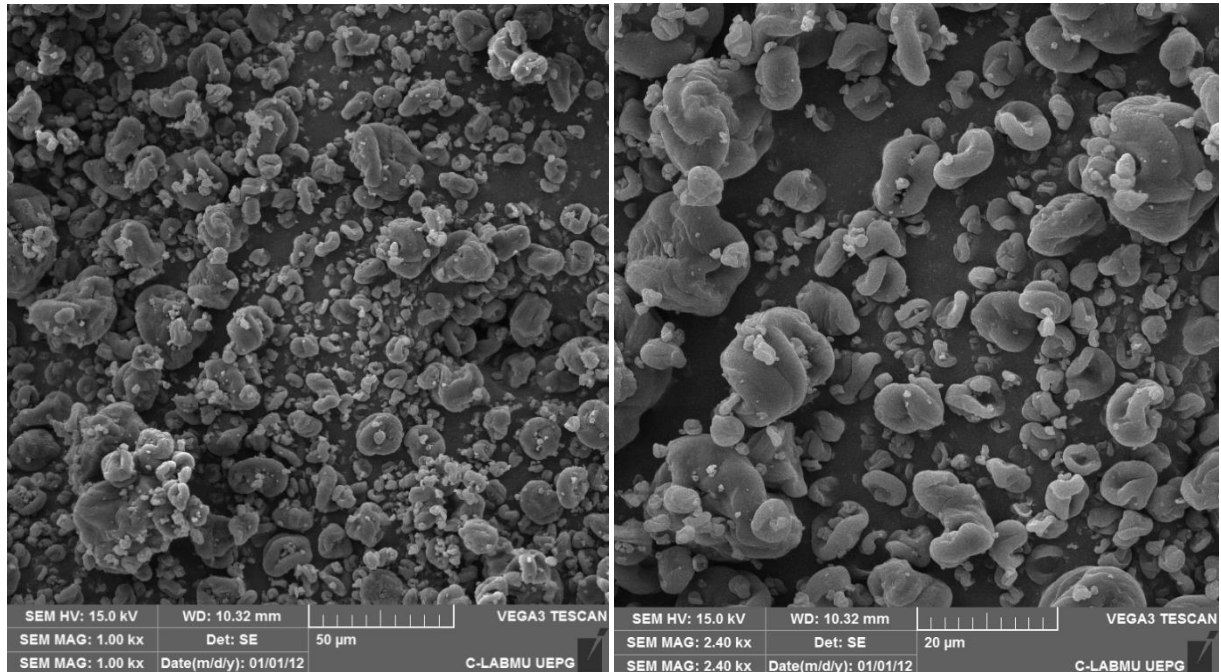
Fonte: A autora.

Não houve diferenças significativas entre as amostras que foram processadas somente pelo D-MECH e entre as que foram produzidas via os dois processos em sequência, não sendo possível estabelecer uma correlação entre as duas formas de processamento. A adição do compatibilizante reduziu a força média nessa região estável, bem como a pressão necessária para extrusão.

### 5.5 AVALIAÇÃO DA DISPERSÃO DA CNC NA MATRIZ DE PP

A Figura 31 apresenta a microscopia eletrônica de varredura realizada para a CNC pura, ou seja, retirada de sua embalagem original e dispersa sobre o porta amostra para realização da microscopia. A partir da Figura 31, percebe-se a presença de aglomerados com áreas que variam de 500 a 1  $\mu\text{m}^2$ .

Figura 31 - Microscopias eletrônicas da CNC comercial Celluforce



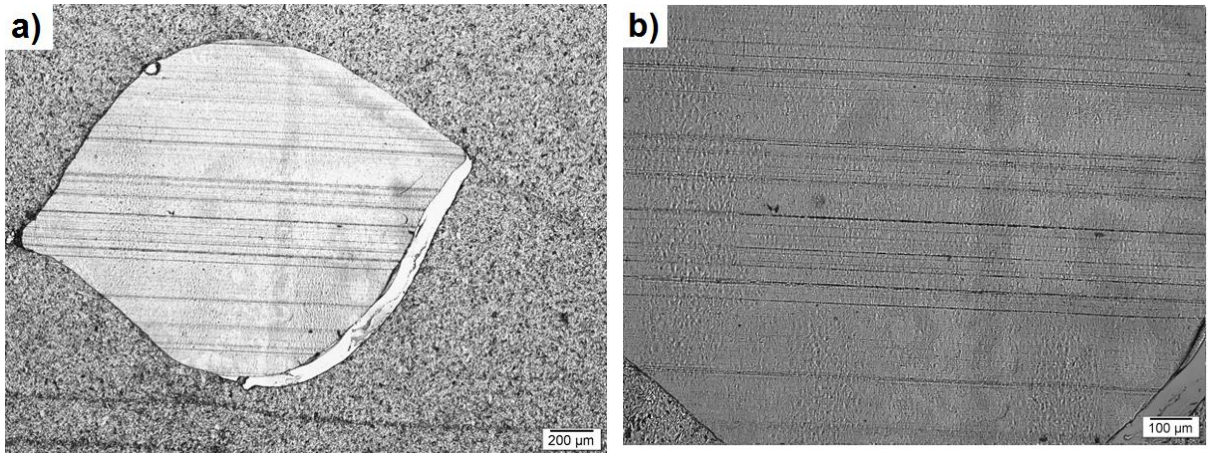
Fonte: A autora.

### 5.5.1 Influência da velocidade de processamento

A Figura 32 apresenta as imagens obtidas via microscopia óptica em diferentes ampliações dos filmes obtidos via microtomia com 4µm de espessura para a composição D010, ou seja, somente a matriz de polipropileno processada no D-MECH. Na Figura 32 percebe-se a presença de linhas horizontais, originadas a partir do processo de corte da amostra durante a microtomia.

A principal dificuldade em se trabalhar com nanocompósitos é obter uma dispersão homogênea em nível nanométrico das nanopartículas na matriz. Portanto o objetivo é sempre obter a melhor dispersão possível dos aglomerados, alcançando uma estrutura com melhores propriedades. Uma das formas de mensurar o estado da dispersão de partículas em nanocompósitos é a partir de medidas de área dos aglomerados presentes, cálculo da área média desses aglomerados, do número médio de aglomerados por mm<sup>2</sup> e de a sua razão de área. A medida da área dos aglomerados foi feita em 5 imagens de cada amostra, utilizando a ampliação de 200x. A área total avaliada em cada amostra foi de 1,8 mm<sup>2</sup>.

Figura 32 - Microscopias ópticas da amostra D010 a diferentes ampliações, a) 50x e b) 100x

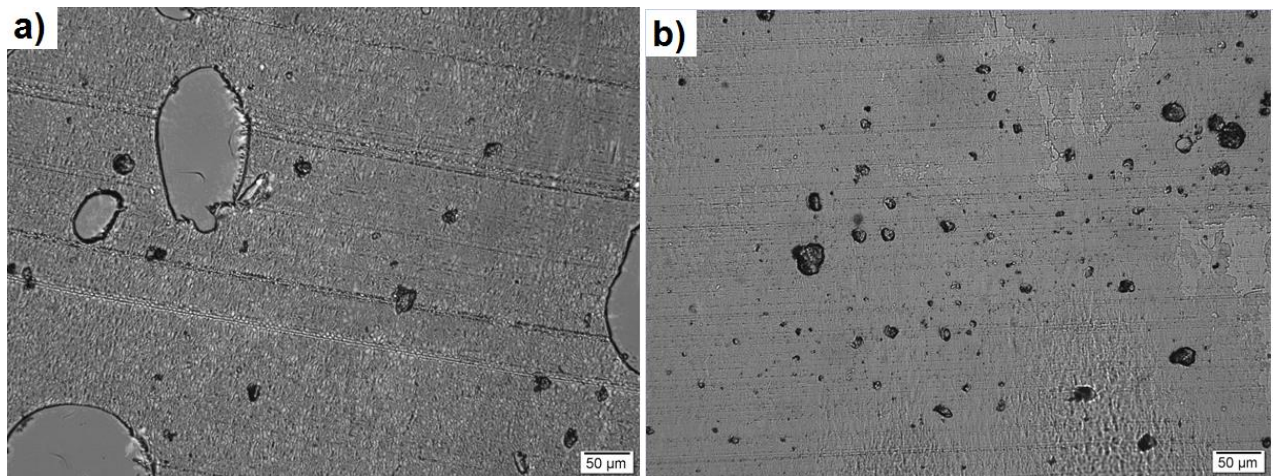


Fonte: A autora.

A Figura 33 apresenta as imagens obtidas da amostra da composição D25 e para a D210. Na Figura 33 – a, correspondente à D25, percebe-se grandes vazios, devido à presença de poros e defeitos no filamento produzido no D-MECH. Percebe-se a presença de aglomerados maiores, porém que não estão presentes por toda a região da amostra. De forma geral, nas outras regiões, observa-se a presença de alguns aglomerados menores.

Já na Figura 33 – b apresenta a microscopia óptica obtida da amostra D210. Qualitativamente, comparando com a Figura 33 – a, a maior velocidade de processamento na D210 promoveu aglomerados em maior quantidade.

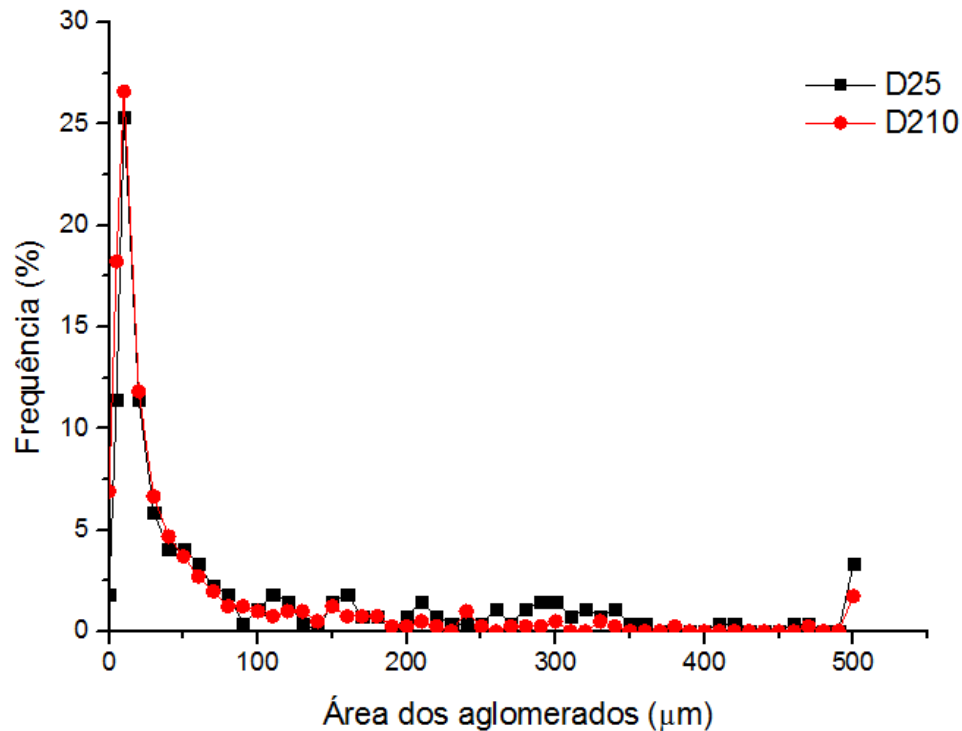
Figura 33 - Microscopias ópticas das composições: a) D25 e b) D210.



Fonte: A autora.

A Figura 34 apresenta a comparação da frequência média de aglomerados de CNC por área para a composição D25 e para a D210.

Figura 34 - Comparação entre a frequência média de aglomerados de CNC por área para as composições D25 e D210



Fonte: A autora.

A Figura 34 mostra que para ambas as amostras a maior frequência de área de aglomerados está entre 10 e 20  $\mu\text{m}^2$ . Após esse valor, a frequência vai diminuindo consideravelmente conforme aumenta-se a área dos aglomerados, até que se estabiliza quando chega na área dos aglomerados de 100  $\mu\text{m}^2$ . Nesse intervalo entre áreas de 100 e 500  $\mu\text{m}^2$ , pode-se observar que a frequência para a composição D210, é menor. No último ponto do gráfico, a frequência levemente aumenta para ambas composições, sendo um pouco maior para a D25. Esse aumento corresponde aos aglomerados com áreas maiores que 500  $\mu\text{m}^2$ .

Para a composição D25, 60% dos aglomerados possuem área menor que 50  $\mu\text{m}^2$ . Esses 60% são responsáveis por cerca de 11% da área total de aglomerados. Já os maiores, que possuem área maior que 100  $\mu\text{m}^2$  representam cerca de 28%, o que corresponde à 81% da área total de aglomerados.



A composição D210, apresenta cerca de 75% de seus aglomerados medidos com áreas menores que  $50 \mu\text{m}^2$ , o que representa 22% da área total de aglomerados. Já os aglomerados maiores que  $100 \mu\text{m}^2$  equivalem à 14% do total de aglomerados, e representam cerca de 64% da área. A Tabela 11 fornece maiores informações sobre os aglomerados dessas duas composições.

Tabela 11 - Comparação entre N, M e Ar dos aglomerados de CNC das composições D25 e D210.

<b>Composição</b>	<b>D25</b>	<b>D210</b>
<b>Número médio de aglomerados por <math>\text{mm}^2</math> (N)</b>	170,1	368,4
<b>Área média dos aglomerados (M) (<math>\mu\text{m}^2</math>)</b>	101,6	57,3
<b>Razão de área (Ar) (%)</b>	1,9	2,2

Fonte: A autora.

A composição D210, processada no D-MECH com uma velocidade de 10mm/min resultou em uma morfologia com um maior número de aglomerados por  $\text{mm}^2$ , o que levou em um maior valor de  $A_r$ , porém a área média desses aglomerados é menor. O que pode ser observado qualitativamente observando as Figuras 33 – a e b e quantitativamente através da análise da Figura 34. A Figura 33 -a apresenta menor quantidade de aglomerados, mas estes são de maior tamanho. Já a Figura 33 - b apresenta uma maior quantidade de aglomerados dispersos pela amostra, estes porém de menor tamanho.

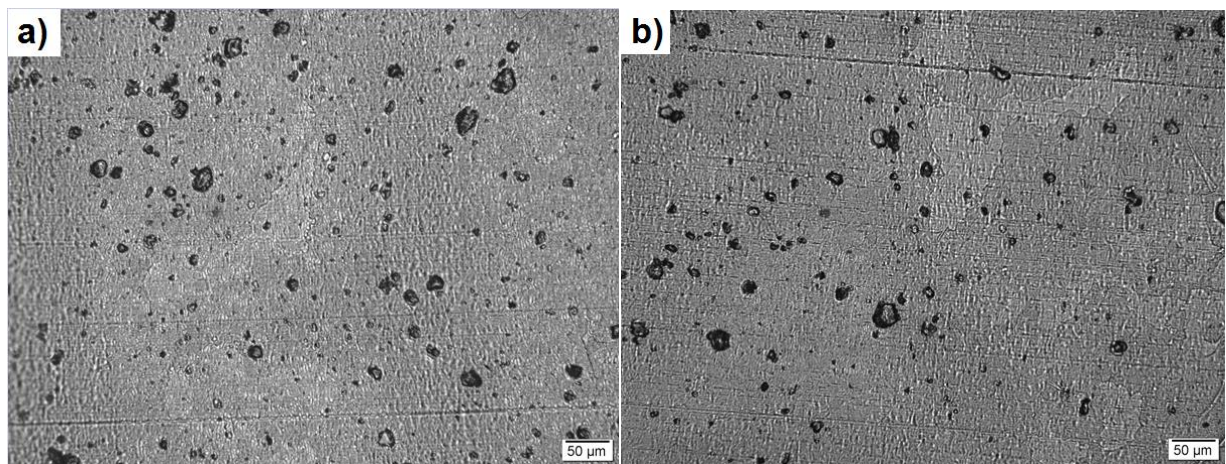
Algumas hipóteses podem ser utilizadas para tentar explicar esse efeito. Uma delas é que a composição D25 realmente obteve uma dispersão melhor, porém o maior tempo de residência no reservatório tenha promovido algum coalescimento das partículas de CNC, o que resultou nos aglomerados com áreas maiores. Outra explicação é que para a composição D210, a maior velocidade de processamento e consequente aumento de pressão, tenham provocado maior quebra dos aglomerados maiores, reduzindo-os de tamanho, mas seria necessário um maior tempo de residência para promover a quebra desses aglomerados menores gerados. A presença de vazios e defeitos na composição D25 também pode ter influenciado, pois essas bolhas de ar, podem ter impedido que a dispersão dos aglomerados maiores ocorresse de forma mais eficiente. Essas hipóteses não são exclusivas, e é possível que tenha ocorrido uma combinação, porém, são necessárias maiores investigações para quantificar a influência do tempo de residência desse processamento.

Resultados diferentes foram encontrados por Jamali, Paiva e Covas que avaliaram a dispersão de 4% de NTC em uma matriz de PP em um dispositivo de fluxo elongacional utilizando diferentes velocidades de avanço do pistão que provocaram taxas de cisalhamento de 100 e 3000 s<sup>-1</sup>. Nesse estudo, os níveis finais de dispersão foram semelhantes para as duas taxas observadas. <sup>109</sup>

Amadei utilizou o D-MECH para promover a dispersão de CNC em uma matriz de ecovio, a velocidades de 2 e 10 mm/min, mais semelhantes com as usadas nesse trabalho e concluiu que para 2% de CNC e a uma velocidade de 10mm/min, o aumento de pressão melhorou a dispersão da CNC no ecovio em relação ao nanocompósitos produzidos a 2mm/min. <sup>113</sup>

A Figura 35 mostra a microscopias ópticas das composições D55 (Figura 35 – a) e D510 (Figura 35 – b). Como a fração de CNC nessas composições é maior, a quantidade de aglomerados nas micrografias também aumentou. Comparando as duas amostras, têm-se aglomerados distribuídos de maneira semelhante e percebe-se a presença de alguns grandes aglomerados em ambas composições.

Figura 35 - Microscopias ópticas das composições a) D55 e B) D510



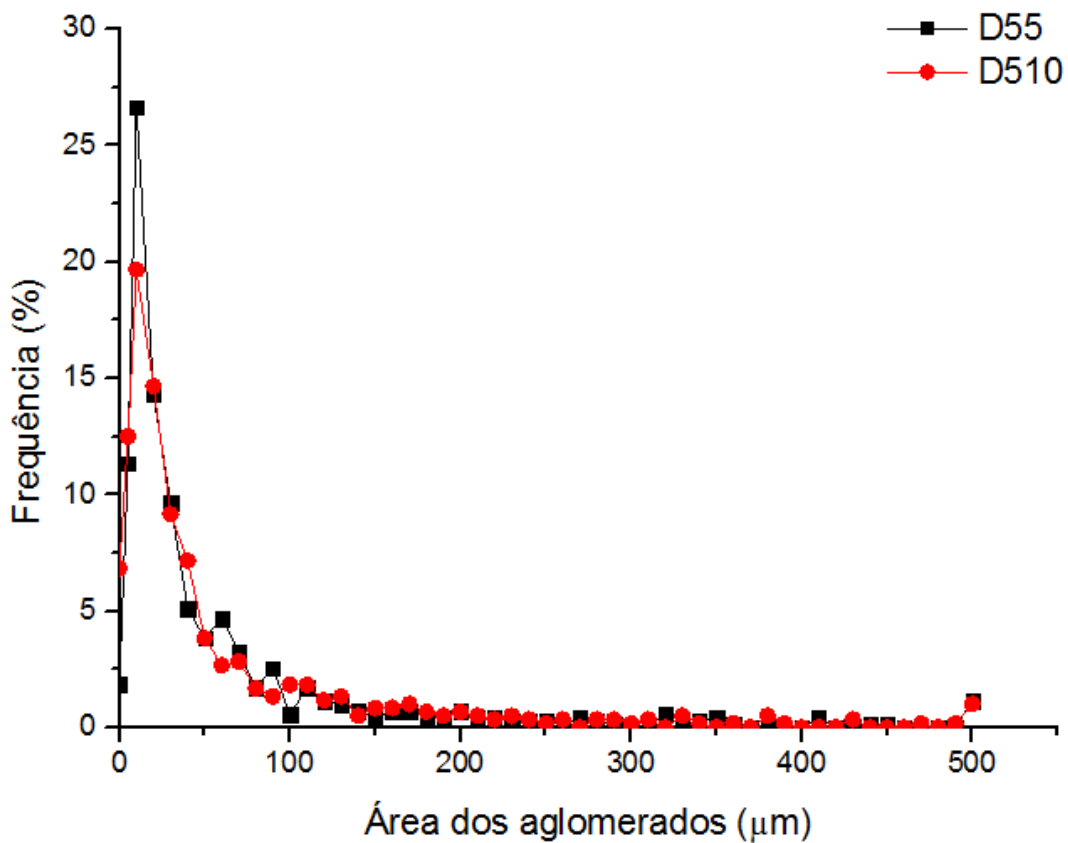
Fonte: A autora.

A Figura 36 apresenta a comparação da frequência média de aglomerados de CNC por área para as composições D55 e D510. De acordo com a Figura 36, para ambas amostras a maior frequência de área de aglomerados está na faixa de 10 a 20  $\mu\text{m}^2$ , sendo que para a composição D55 esta frequência é maior.

Para a composição D55, aproximadamente 69% dos aglomerados possuem área menor que 50  $\mu\text{m}^2$ , os quais representam cerca de 22% da área total de aglomerados. Já os maiores que 100  $\mu\text{m}^2$  são 15% e correspondem à 60% da área

total de aglomerados. Valores semelhantes foram encontrados para a composição D510, onde os aglomerados de áreas menores que  $50 \mu\text{m}^2$  correspondem a 70% do total, constituindo cerca de 22% da área total de aglomerados. Por outro lado, os maiores que  $100 \mu\text{m}^2$  são aproximadamente 18%, o que representa quase 65% da área total de aglomerados. A Tabela 12 fornece a comparação entre os valores de N, M e  $A_r$  para as composições D55 e D510.

Figura 36 - Comparação entre a frequência média de aglomerados de CNC por área para as composições D55 e D510



Fonte: A autora.

Tabela 12 - Comparação entre N, M e  $A_r$  dos aglomerados de CNC das composições D55 e D510

Composição	D55	D510
Número médio de aglomerados por $\text{mm}^2$ (N)	968,6	824,3
Área média dos aglomerados (M) ( $\mu\text{m}^2$ )	63,9	64,1
Razão de área ( $A_r$ ) (%)	6,2	5,3

Fonte: A autora.

Para as amostras com 5% de CNC, não houve diferenças significativas na área média dos aglomerados. Porém, pode-se concluir que a maior velocidade de avanço de pistão, que promove uma pressão maior durante fluxo no D-MECH, gerou uma melhor dispersão dos aglomerados de CNC, conforme mostrado pelo menor valor de razão de área para a amostra D510. O processamento na velocidade de 10 mm/min gerou uma redução de 15% na razão de área e diminuiu em mais de 100 o número médio de aglomerados por mm<sup>2</sup> em relação a velocidade de 5 mm/min.

Esses resultados encontram-se semelhantes aos encontrados por Amadei para 5% de nanocelulose, onde a maior velocidade de processamento resultou numa menor razão de área e conseqüentemente numa maior dispersão das nanopartículas na matriz.<sup>113</sup>

### 5.5.2 Influência do teor de celulose nanocristalina

A Tabela 13 fornece a comparação entre M, N e A<sub>r</sub> das composições D25, D210, D55 e D510.

Tabela 13 - Comparação entre N, M e A<sub>r</sub> dos aglomerados de CNC das composições D25, D210, D55 e D510

<b>Composição</b>	<b>D25</b>	<b>D210</b>	<b>D55</b>	<b>D510</b>
<b>Número médio de aglomerados por mm<sup>2</sup> (N)</b>	170,1	368,4	968,6	824,3
<b>Área média dos aglomerados (M) (µm<sup>2</sup>)</b>	101,6	57,3	63,9	64,1
<b>Razão de área (A<sub>r</sub>) (%)</b>	1,7	2,1	6,2	5,3

Fonte: A autora.

Como mostra a Tabela 13, com a adição de 5% de CNC, os valores de N, M e A<sub>r</sub>, foram maiores do que para as amostras que contém apenas 2%, o que era esperado, uma vez que a fração de nanopartículas adicionada ao nanocompósito é maior. Entretanto, como foram analisados somente os aglomerados do filamento final extrudado, não é possível aferir qual a influência do teor de CNC na evolução da dispersão. Para isto, seria necessário medir N, M e A<sub>r</sub> das composições antes da sua passagem pelo dispositivo de canais hiperbólicos.

Amadei estudou a evolução da dispersão da CNC em uma matriz de ecovio, e concluiu que utilizando a velocidade de 10 mm/min, para a amostra com 5% de CNC, a redução na razão de área do primeiro canal hiperbólico para o último foi de 46%, enquanto que para a amostra com 2% de CNC a redução foi de 61%. Dessa forma, o

grau de dispersão obtido com o aumento fração de CNC presente no nanocompósito foi menor.<sup>113</sup>

A Tabela 14 fornece os valores de  $A_r$  encontrados para as composições D25, D210, D55 e D510 em comparação com os obtidos por Amadei em seu estudo, onde foi analisada a dispersão da nanocelulose em uma matriz de ecovio.

Tabela 14 - Comparação entre os valores de  $A_r$  encontrados nesse estudo com os obtidos por Amadei

<b>Obtidos nesse estudo</b>	<b>D25</b>	<b>D210</b>	<b>D55</b>	<b>D510</b>
<b>Razão de área (<math>A_r</math>) (%)</b>	1,7	2,1	6,2	5,3
<b>Obtidos por Amadei</b>	<b>2-2</b>	<b>2-10</b>	<b>5-2</b>	<b>5-10</b>
<b>Razão de área (<math>A_r</math>) (%)</b>	2,3	1,2	3,9	3,4

Fonte: A autora.

Os valores de  $A_r$  encontrados por Amadei, principalmente para as amostras com 5% de nanocelulose, foram consideravelmente menores do que os deste trabalho.<sup>113</sup>

Uma das possíveis explicações para essa variação nos resultados é que sem a presença de compatibilizantes ou modificações, por causa de sua natureza hidrofílica, a nanocelulose é particularmente difícil de ser dispersa em matrizes hidrofóbicas, tais como o polipropileno, e a diferença na polaridade entre estes, torna-os incompatíveis, podendo levar à aglomeração das nanopartículas.<sup>68</sup>

O ecovio é uma blenda formada pelo poli (ácido láctico) e pelo poli (butileno adipato co-tereftalato). Portanto entre o ecovio e a nanocelulose, a diferença na polaridade destes dois materiais é menor, em relação ao PP e a CNC. Tornando-os um pouco mais compatíveis e dessa forma, chegando à uma melhor dispersão da nanocelulose na matriz do ecovio.

O fluxo elongacional é mais eficiente na mistura de materiais com diferentes viscosidades, pois a mistura por cisalhamento é incapaz de dispersar partículas que são mais de quatro vezes mais viscosas do que a matriz. E mais, para fluidos viscoelásticos, a viscosidade elongacional é três vezes a viscosidade newtoniana, o que promove maiores tensões hidrodinâmicas favorecendo a dispersão dos aglomerados.<sup>15,16,103</sup>

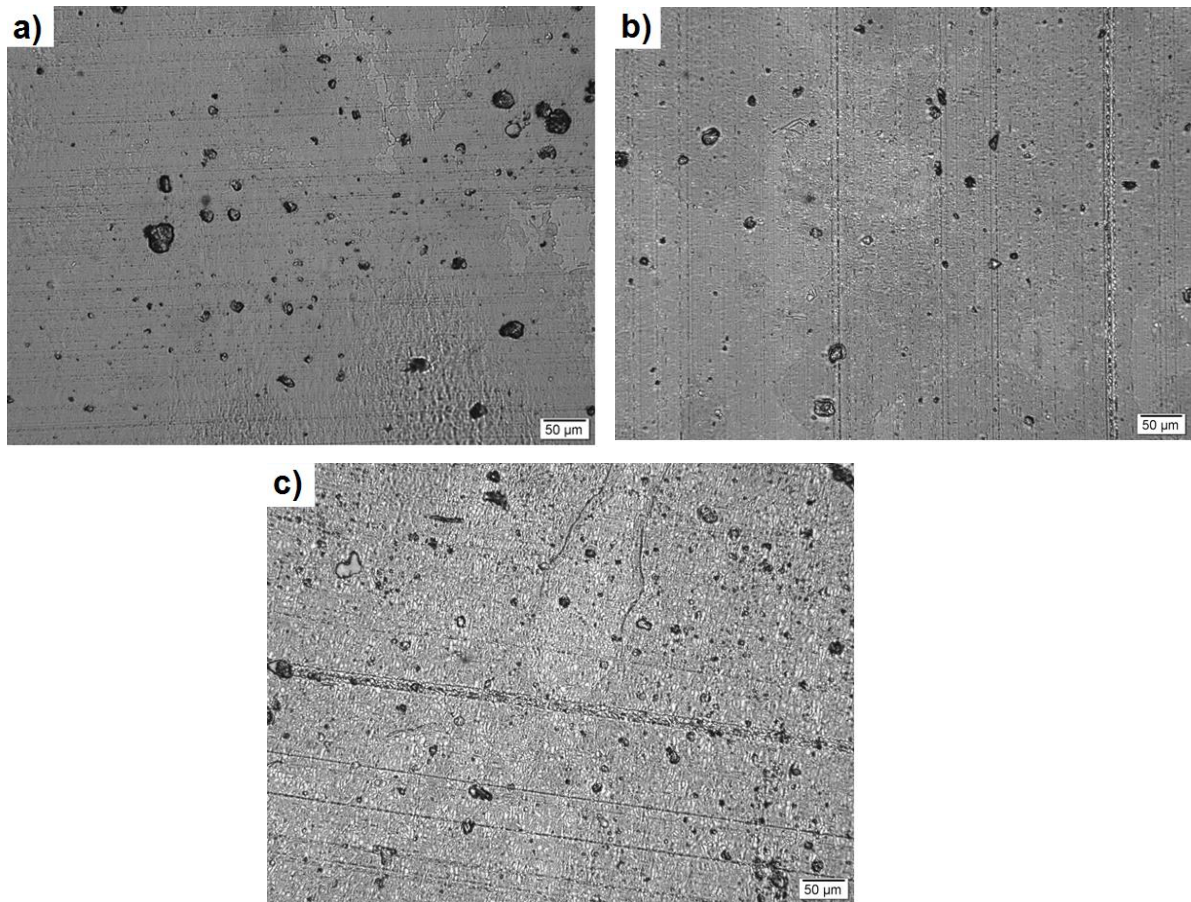
Como será mostrado no item 5.4, a viscosidade do PP é quase quatro vezes maior do que a do ecovio encontrada por Amadei<sup>113</sup> para as mesmas condições de ensaio. No entanto, conforme já mencionado, a dispersão da CNC no PP se mostrou

mais difícil, possivelmente devido à menor transferência de tensões da matriz aos aglomerados de CNC em função de menor interação interfacial.

### 5.5.3 Influência do processamento

A Figura 37 mostra a microscopias ópticas das composições D210 (Figura 37 – a), E2 (Figura 37 – b) e ED210 (Figura 37 – c).

Figura 37 - Microscopias ópticas das composições a) D210, b) E2 e c) ED210

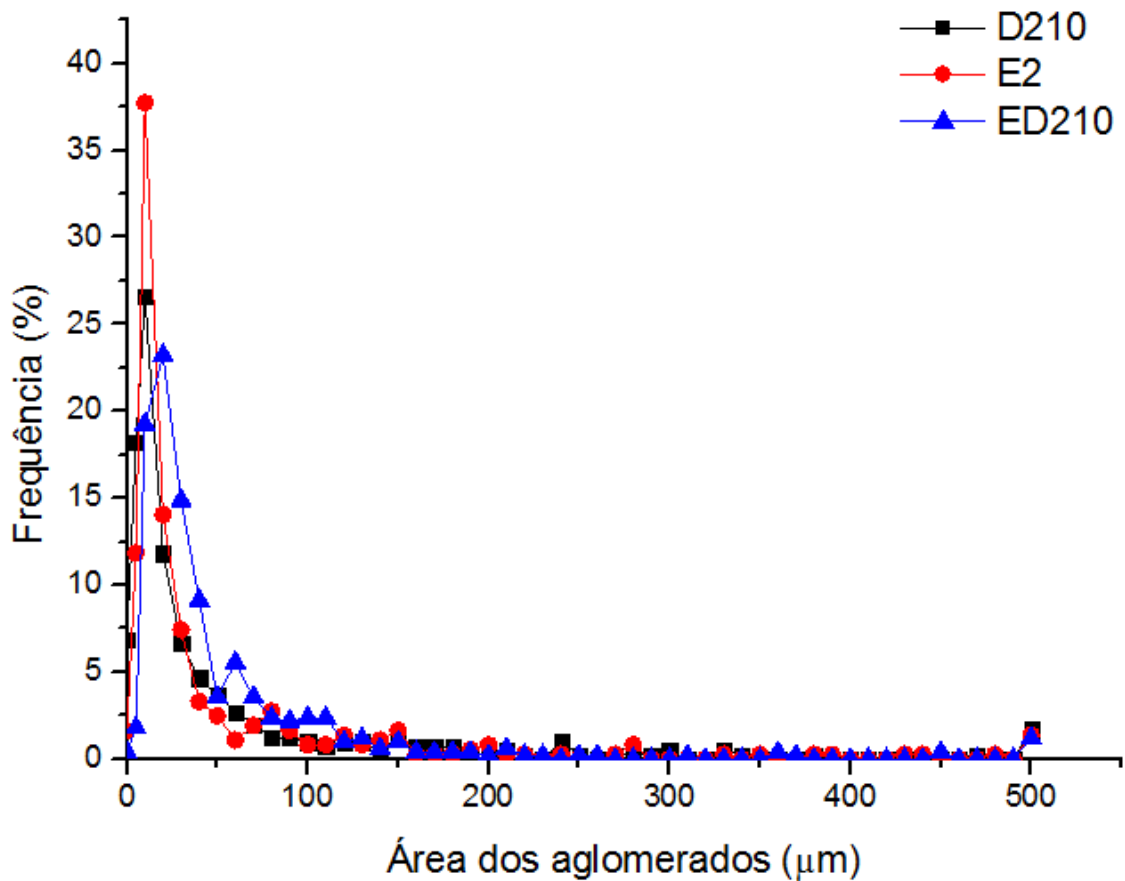


Fonte: A autora.

A Figura 38 apresenta a comparação da frequência média de aglomerados de CNC por área para as composições D210, E2 e ED210. De acordo com a Figura 38, as três composições analisadas seguem o mesmo padrão, com a maior frequência de área de aglomerados entre 10 e 20  $\mu\text{m}^2$ , porém sendo esta consideravelmente maior para a composição extrudada, E2. Para a composição E2, 76% dos aglomerados possuem áreas menores que 50  $\mu\text{m}^2$ , e representam cerca de 24% da área total. Já os maiores que 100  $\mu\text{m}^2$  são aproximadamente 14%, correspondendo a 62% da área total. Para a composição ED210, os aglomerados com áreas menores que 50  $\mu\text{m}^2$  são

cerca de 69% do total, representando 30% da área. E os com áreas maiores que 100  $\mu\text{m}^2$  são aproximadamente 14%, o que representam 48% da área total de aglomerados.

Figura 38 - Comparação entre a frequência média de aglomerados de CNC por área das composições D210, E2 e ED210



Fonte: A autora.

A Tabela 15 fornece a comparação entre os valores de N, M e  $A_r$  para as composições D210, E2 e ED210.

Tabela 15 - Comparação entre N, M e  $A_r$  dos aglomerados de CNC das composições D210, E2 e ED210

Composição	D210	E2	ED210
Número médio de aglomerados por $\text{mm}^2$ (N)	368,4	498,7	692,4
Área média dos aglomerados (M) ( $\mu\text{m}^2$ )	57,3	57,4	58,9
Razão de área ( $A_r$ ) (%)	2,2	2,8	4,1

Fonte: A autora.

A partir da análise da Tabela 15, nota-se que a área média dos aglomerados permaneceu sem mudanças significativas para as três composições. Destaca-se pelas imagens 34, 39 e 40, que esses nanocompósitos apresentaram aglomerados grandes, que devido à sua área, contribuem para que o valor de M seja maior, mesmo que presentes em pequenas quantidades.

Porém, comparando o número médio de aglomerados por  $\text{mm}^2$ , a composição D210, produzida no D-MECH apresentou melhor performance, sendo que este valor foi cerca de 87% menor em relação a amostra ED210, produzida via o uso combinado dos dois processos. O que leva-se a hipótese de que a amostra que foi primeiramente extrudada, ao ser fundida novamente para ser submetida posteriormente ao D-MECH, teve a reaglomeração de suas nanopartículas, durante a etapa de pré-aquecimento. Essa etapa que durou 5 minutos e não tem aplicação de nenhum tipo de fluxo, garantiu o tempo necessário para que a reaglomeração ocorresse.

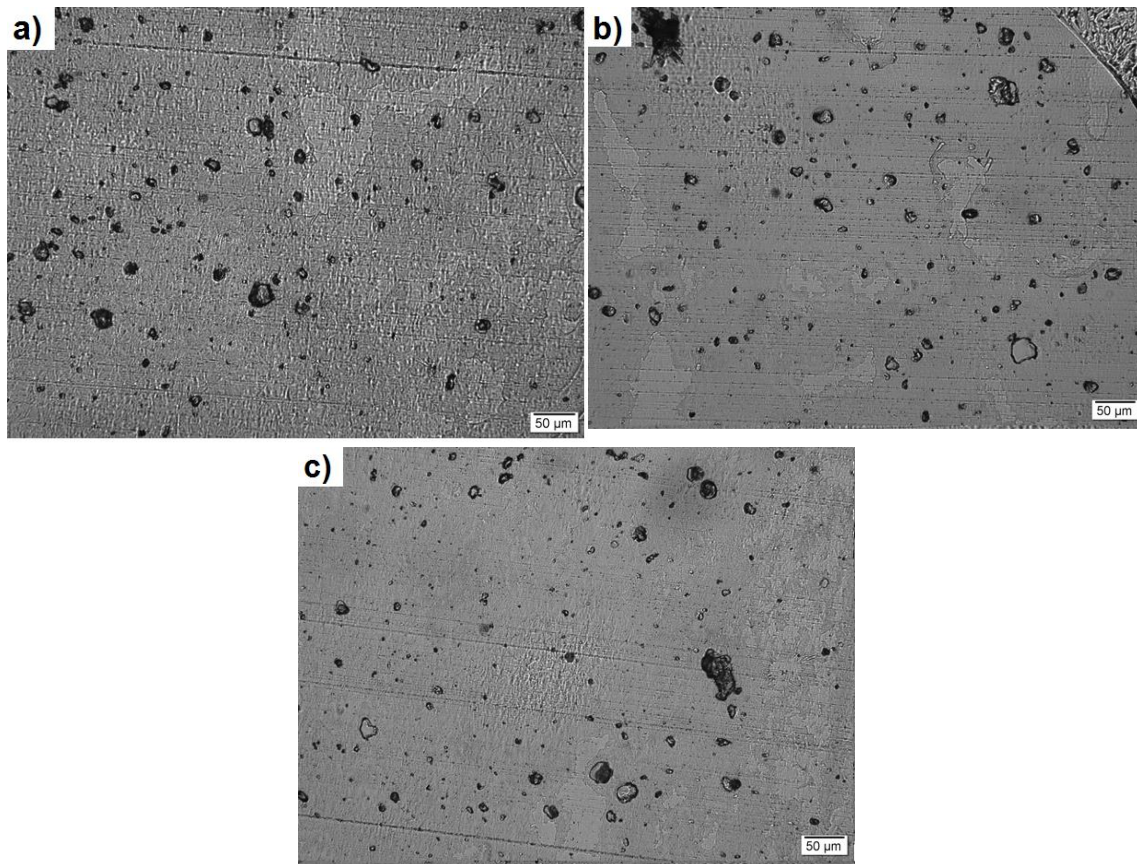
Os valores de razão de área seguem o mesmo padrão, sendo que o  $A_r$  da amostra produzida via os dois processos em sequência, ED210, foi cerca de 93% maior em relação à produzida somente no D-MECH (D210), sendo esta a que obteve o melhor nível de dispersão. Já a amostra que foi apenas extrudada, E2, obteve valores intermediários.

Resultados similares foram encontrados por Novais, Covas e Paiva, que utilizaram três métodos de mistura com diferentes fluxos para dispersar nanotubos de carbono em uma matriz de PP: uma extrusora dupla rosca, um dispositivo de fluxo elongacional e o uso das duas técnicas combinadas. A melhor dispersão foi encontrada utilizando o fluxo elongacional. O uso combinado dos dois processos mostrou benefícios em relação a extrusora dupla rosca, porém uma pior performance do que o fluxo elongacional. O que foi atribuído a reaglomeração dos CNT durante a etapa de pré-aquecimento antes do material ser submetido ao processamento com fluxo elongacional.<sup>108</sup>

A Figura 39 mostra a microscopia óptica das composições D510 (Figura 39 – a), E5 (Figura 39 – b), ED510 (Figura 39 – c).



Figura 39 - Microscopias ópticas das composições a) D510, b) E5 e c) ED510

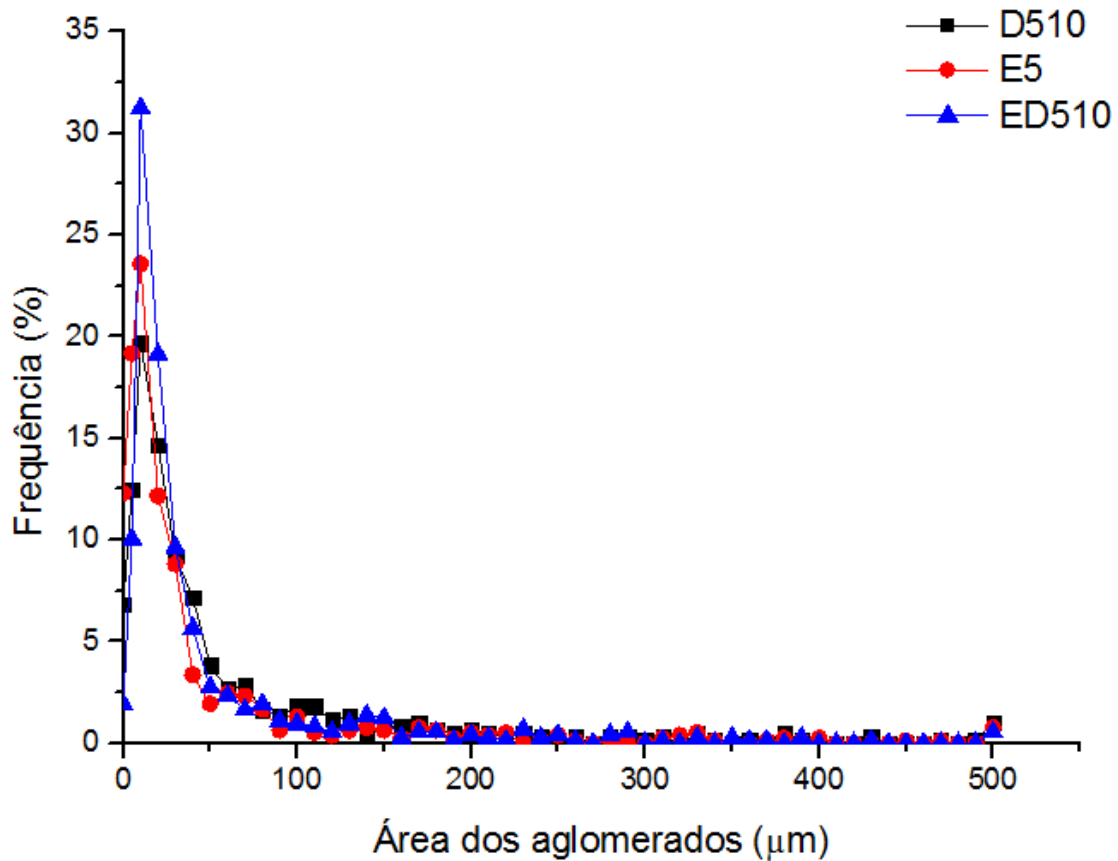


Fonte: A autora.

A Figura 40 apresenta a comparação da frequência média de aglomerados de CNC por área para as composições D510, E5 e ED510. De acordo com a Figura 40, a composição ED510, possui maior número de aglomerados com áreas entre 10 e 20  $\mu\text{m}^2$ . Para esta amostra, cerca de 77% dos seus aglomerados possuem área menor que 50  $\mu\text{m}^2$ , o que corresponde a 32% da área total dos aglomerados. Já os de área maior que 100  $\mu\text{m}^2$ , são aproximadamente 13%, equivalentes a 65% da área total de aglomerados.

Para a composição apenas extrudada, E5, os valores são bem similares. 79% dos aglomerados possuem área menor que 50  $\mu\text{m}^2$ , o que é cerca de 26% da área total de aglomerados. E 12% possuem área maior que 100  $\mu\text{m}^2$ , correspondentes a 60% da área total.

Figura 40 - Comparação entre a frequência média de aglomerados de CNC por área das composições D510, E5 e ED510



Fonte: A autora.

A Tabela 16 fornece a comparação entre os valores de N, M e  $A_r$  para as composições D510, E5 e ED510.

Tabela 16 - Comparação entre N, M e  $A_r$  dos aglomerados de CNC das composições D510, E5 e ED510

Composição	D510	E5	ED510
Número médio de aglomerados por $\text{mm}^2$ (N)	824,3	1060,6	1006,4
Área média dos aglomerados (M) ( $\mu\text{m}^2$ )	64,1	48,7	50,6
Razão de área ( $A_r$ ) (%)	5,3	5,2	5,1

Fonte: A autora.

Pela Tabela 16, vê-se que para 5% de CNC, os valores para os três processamentos, foram consideravelmente maiores do que os para as amostras com apenas 2% (Tabela 15), o que era esperado, visto que o teor de nanocelulose é maior.

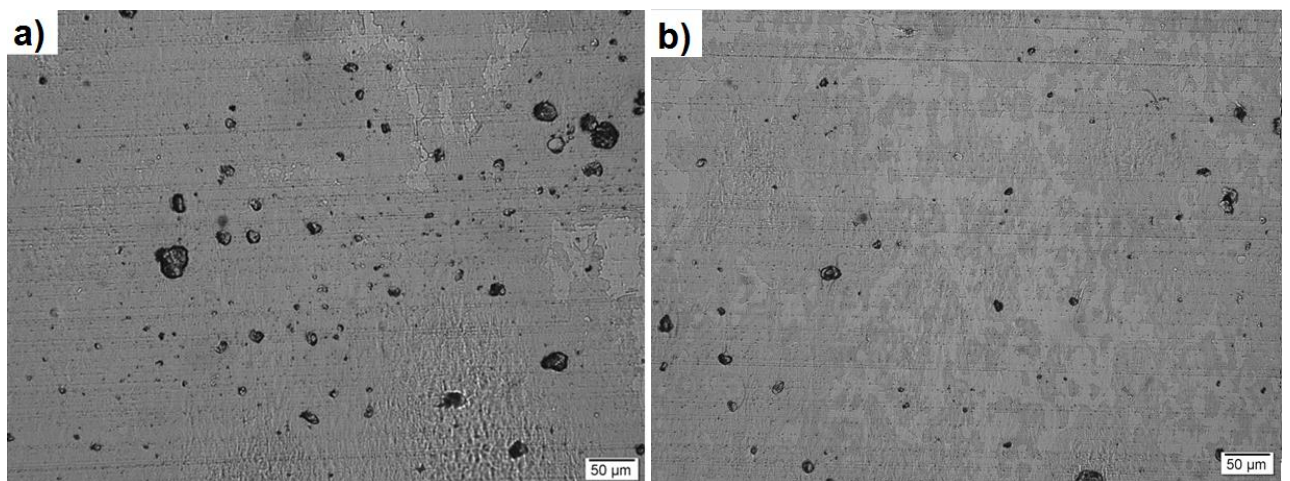
A maior diferença entre as três composições foi no número médio de aglomerados por  $\text{mm}^2$ , sendo que a amostra produzida na extrusora possui um N cerca de 28% maior do que a produzida via fluxo elongacional.

Porém, os valores de razão de área não tiveram mudanças significativas comparando-se as três técnicas. Isso pode ser explicado, mais uma vez, pelo fato que a nanocelulose é difícil de ser dispersa em matrizes hidrofóbicas, como o polipropileno, sem a utilização de um compatibilizante. Dessa forma, o fluxo elongacional por si só, não foi suficiente para promover uma melhor dispersão em relação a amostra extrudada para 5% de CNC. Infere-se que, se utilizado um compatibilizante, a mistura pode ser otimizada, possibilitando uma melhor dispersão da CNC, como será analisado em 5.3.4.

#### 5.5.4 Influência da adição de compatibilizante

A Figura 41 mostra a microscopia óptica das composições D210 (Figura 41 – a) e DC210 (Figura 41 – b). Comparando as duas figuras, onde não há adição de compatibilizante para a amostra D210 (Figura 41 – a), percebe-se a presença de aglomerados maiores e em algumas regiões da amostra, mal distribuídos. Já na composição DC210 (Figura 41 – b), ainda vê-se alguns aglomerados maiores, porém melhor distribuídos e a maior parte são aglomerados de menor tamanho.

Figura 41 - Microscopias ópticas das composições a) D210 e b) DC210



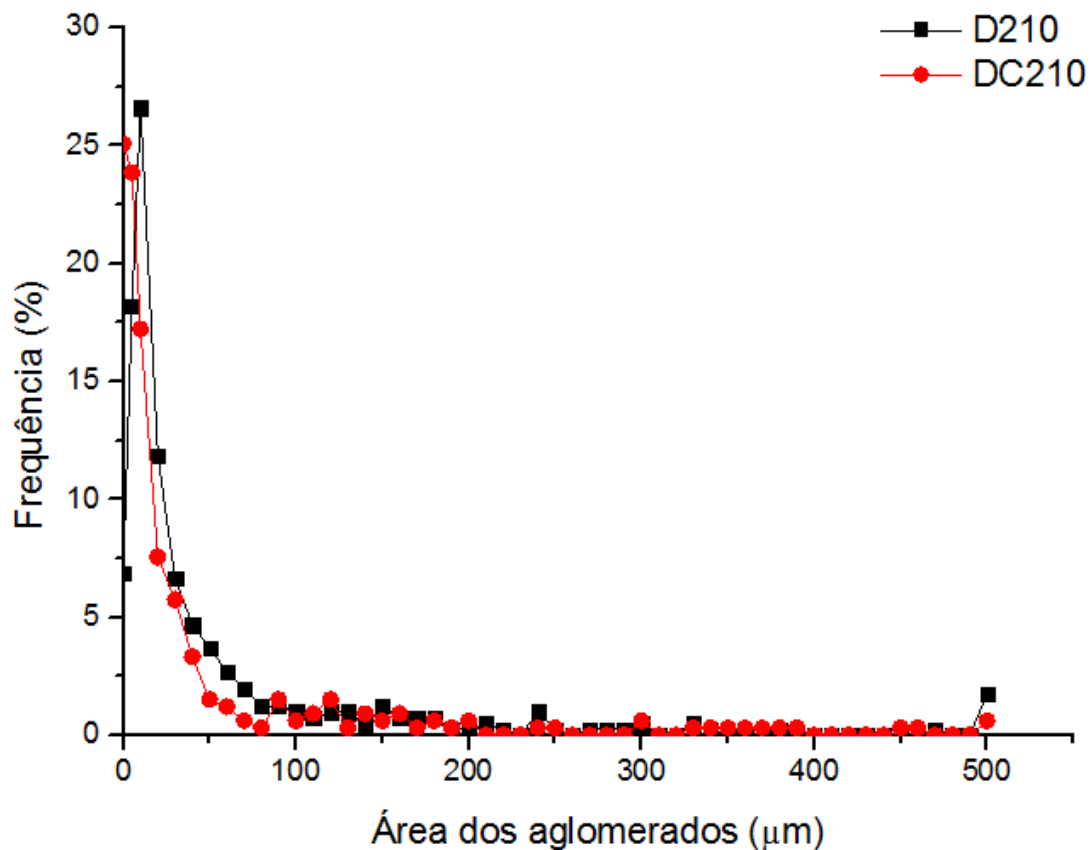
Fonte: A autora.

A Figura 42 apresenta a comparação da frequência média de aglomerados de CNC por área para as composições D210 e DC210. De acordo a Figura 42, percebe-

se que a adição do compatibilizante resultou em um aumento no número de aglomerados com áreas menores entre 2 e 10  $\mu\text{m}^2$ . Conforme a área dos aglomerados vai aumentando, a frequência vai caindo ligeiramente mais rápido para a composição DC210, se estabilizando e apresentando poucos aglomerados de área maior que 200  $\mu\text{m}^2$ .

A amostra DC210 foi a que apresentou maior percentual de aglomerados com áreas menores que 50  $\mu\text{m}^2$ , cerca de 83%, o que corresponde a 24% da área total dos aglomerados. Já os com área maior que 100  $\mu\text{m}^2$  são 12%, equivalentes a 67% da área total.

Figura 42 - Comparação entre a frequência média de aglomerados de CNC por área das composições D210 e DC210



Fonte: A autora.

A Tabela 17 fornece a comparação entre os valores de N, M e  $A_r$  para as composições D210 e DC210.

Tabela 17 - Comparação entre N, M e Ar dos aglomerados de CNC das composições D210 e DC210

<b>Composição</b>	<b>D210</b>	<b>DC210</b>
<b>Número médio de aglomerados por mm<sup>2</sup> (N)</b>	368,4	454,7
<b>Área média dos aglomerados (M) (μm<sup>2</sup>)</b>	57,3	42,3
<b>Razão de área (Ar) (%)</b>	2,2	1,8

Fonte: A autora.

A adição de compatibilizante levou a uma menor razão de área e assim, conseqüentemente, maior dispersão das nanopartículas na matriz de polipropileno. Este nanocompósito apresentou também uma menor área média dos aglomerados, porém um maior número médio de aglomerados por mm<sup>2</sup>, o que pode ser explicado comparando as Figuras 41 a) e b). Onde têm-se para a composição D210, menos aglomerados, porém de maior tamanho, enquanto para a DC210, tem-se mais aglomerados de menor tamanho. Dessa forma, o N da amostra DC210 é maior, pois durante o processamento com fluxo elongacional ocorreu a quebra dos aglomerados maiores, originando aglomerados menores.

Como já mencionado, um dos desafios de misturar nanopartículas de celulose, que são polares, com matrizes termoplásticas apolares, como é o caso do polipropileno, é a incompatibilidade entre esses componentes. Para melhorar a compatibilidade diferentes métodos podem ser utilizados, inclusive a adição de compatibilizantes.<sup>14</sup> Acredita-se que a presença do PPgAM na composição DC210 melhorou a compatibilidade entre matriz e partículas, mostrando via microscopia óptica, melhora na dispersão da nanocelulose. Alig e seus colaboradores relatam que uma melhor interação entre matriz e partículas diminui a tensão necessária para romper os aglomerados, gerando assim uma dispersão mais efetiva.<sup>129</sup>

## 5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 43 apresenta as micrografias obtidas via MEV para os mesmos filmes preparados para a microscopia óptica. Na Figura 43 – a tem-se a composição D010, que corresponde ao polipropileno puro.

A microscopia eletrônica de varredura revelou os aglomerados apresentados na microscopia óptica em uma ampliação maior. Dessa forma, foi possível observar aglomerados menores, não visualizados via microscopia óptica.

Comparando os diferentes processamentos utilizados, pelas Figuras 43 – a, b e c, pode-se perceber na Figura 43 – b que a utilização do D-MECH resultou em um maior número de aglomerados menores, que não foram possíveis de serem medidos na microscopia óptica. Já a extrusão (Figura 43 – c) e as duas técnicas combinadas (Figura 43 – d) não possuem grande quantidade desses aglomerados menores e sim aglomerados maiores, como já observado pela microscopia óptica.

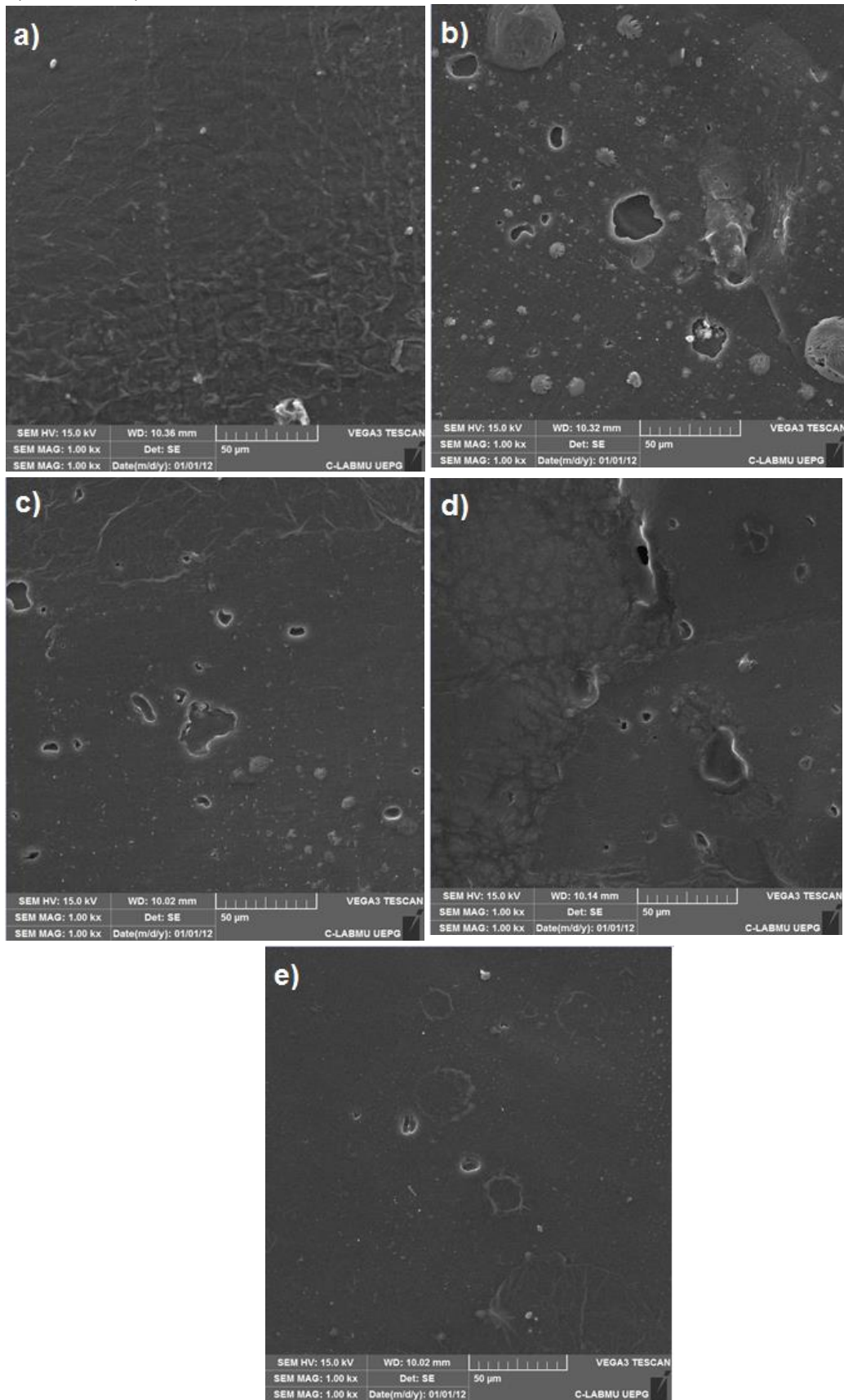
Na composição que apresentou menor razão de área e, portanto, a maior dispersão, DC210 (Figura 43 – e), pela microscopia eletrônica foi possível medir aglomerados de área de  $0,08 \mu\text{m}^2$ .

Em algumas micrografias ocorreu o arrancamento dos aglomerados durante o processo de microtomia, o que resultou em espaço vazio, como é o caso da Figura 43 – a, b e c.

Na Figura 44 estão apresentadas as microscopias eletrônicas de varredura da superfície de fratura dos filamentos, destacando a interface entre a nanopartícula de celulose e a matriz de polipropileno para algumas composições.

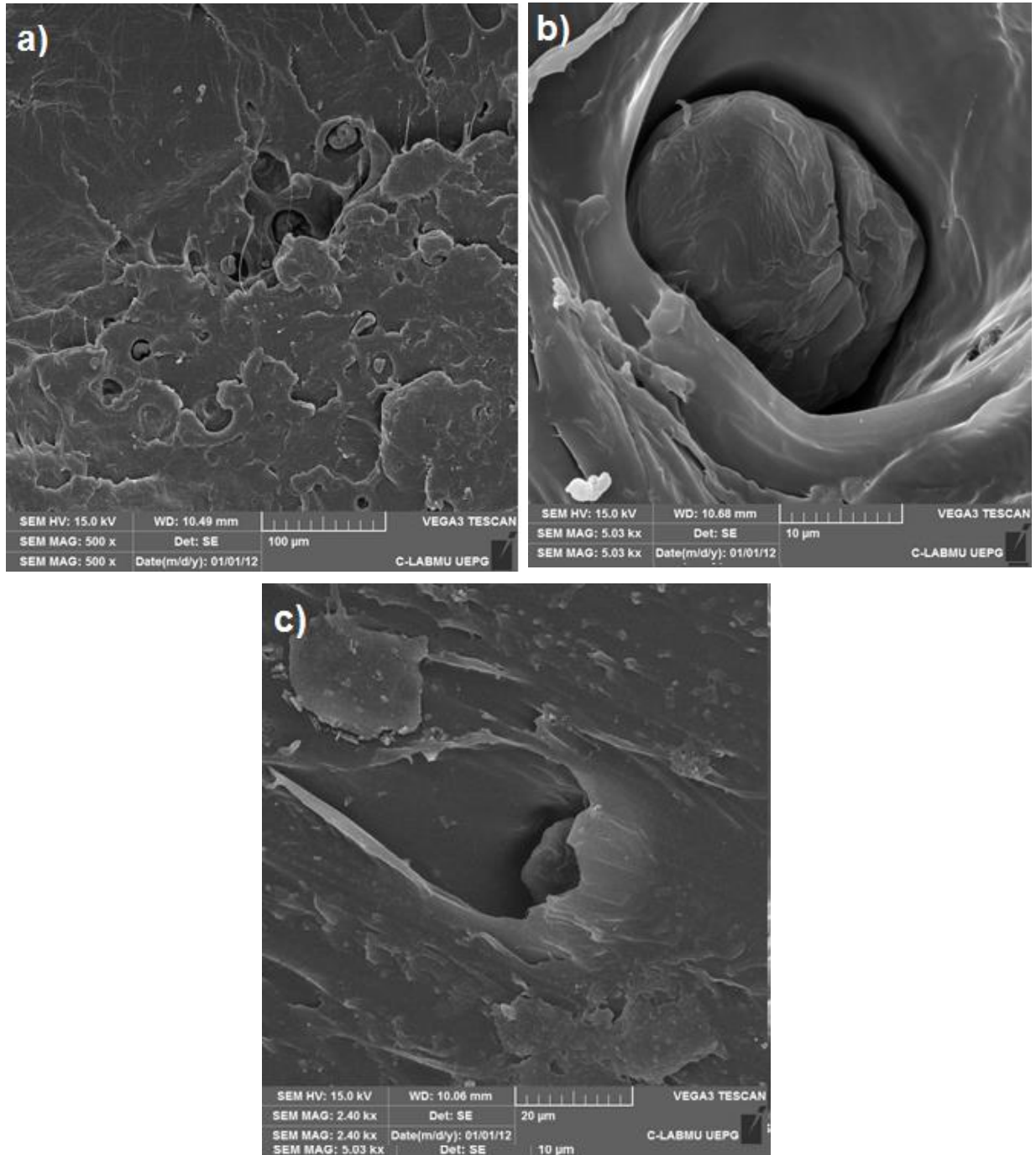
Como pode ser notado na Figura 44 – a e b, sem a adição do compatibilizante, existe um vazio entre a nanopartícula e a matriz. A presença desse vazio indica que não há adesão entre a CNC e o PP. Essa falta de adesão teve influência direta na dispersão da CNC. Já na Figura 44 – c, onde houve a incorporação do PPGAM na mistura, nota-se que há uma melhor adesão da nanopartícula na matriz de polipropileno. Dessa forma, a interface entre o reforço e a matriz é melhorada em relação às amostras sem o compatibilizante.

Figura 43 - Microscopias eletrônicas de varredura dos filmes das composições a) D010, b) D210, c) E2, d) ED210 e e) DC210



Fonte: A autora.

Figura 44 - Microscopias eletrônicas de varredura da superfície de fratura das composições a) D25, b) D55 e c) DC210

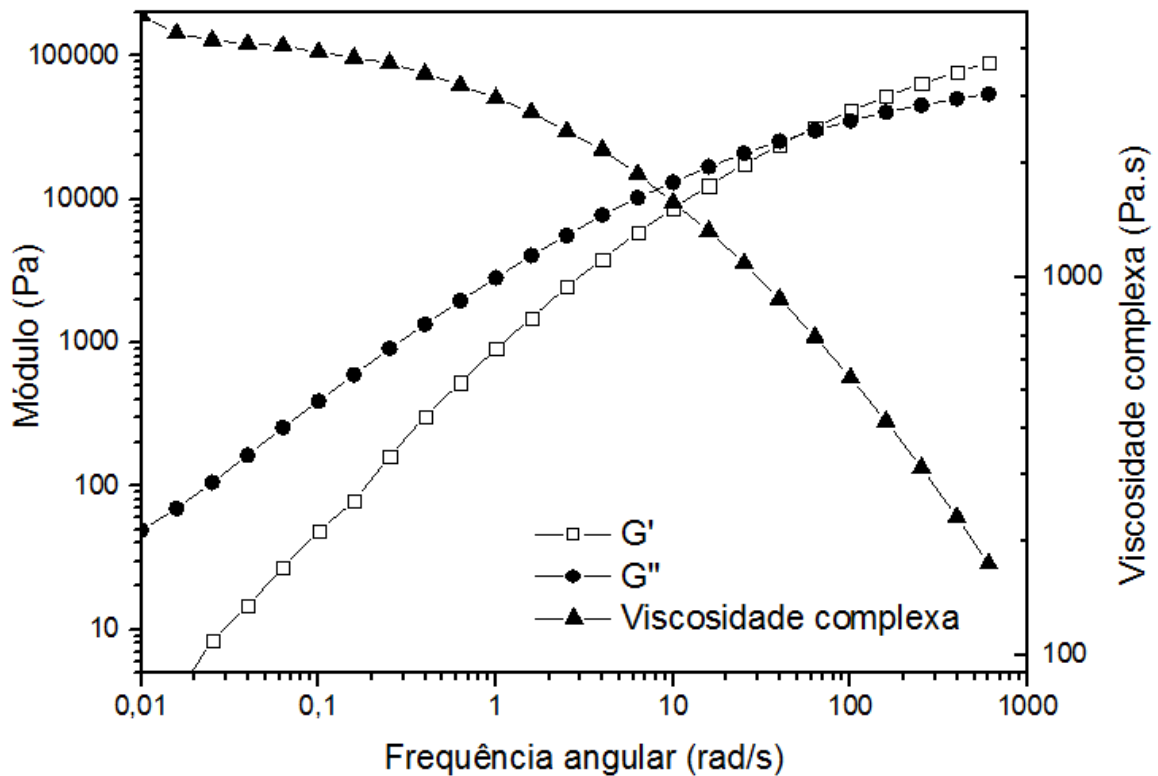


Fonte: A autora.

## 5.7 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

Na Figura 45 é representado o resultado do ensaio reológico realizado na amostra D010, ou seja, polipropileno puro processado no D-MECH a uma velocidade de 10 mm/min.



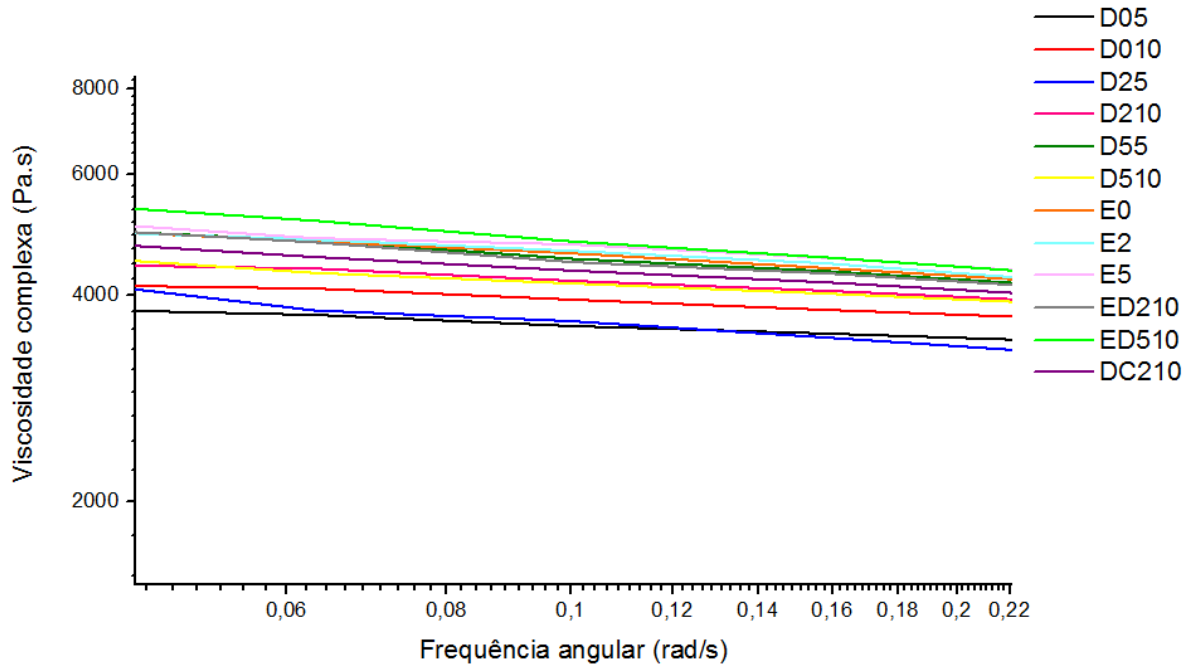
Figura 45 -  $G'$ ,  $G''$  e  $\eta^*$  da amostra D010

Fonte: A autora.

Segundo a Figura 45, para o PP puro, observa-se um comportamento típico para polímeros fundidos, exibindo um platô para a  $\eta^*$  em baixas frequências e um comportamento de *shear-thinning* a frequências mais altas, onde a viscosidade diminui conforme aumenta-se a frequência. Nota-se também que o PP apresenta  $G''$  maior que  $G'$  para a faixa de baixas frequências, o que indica a predominância de um comportamento viscoso. O cruzamento de  $G'$  e  $G''$  ocorre na frequência de cerca de 100 rad/s, e a partir dessa frequência predomina o comportamento elástico.

A Figura 46 apresenta de forma comparativa uma ampliação da região das curvas de viscosidade complexa obtidas para os nanocompósitos. Essa região das curvas encontra-se entre as frequências angulares de 0,06 e 0,2 rad/s. A Tabela 18 mostra os valores de viscosidade registrados para a frequência angular de 0,1 rad/s e o aumento percentual obtido em relação a amostra referência D05.

Figura 46 – Curvas de viscosidade complexa obtidas para as composições produzidas



Fonte: A autora.

Tabela 18 - Viscosidade complexa para as amostras à frequência de 0,1 rad/s

Amostra	Viscosidade a frequência de 0,1 rad/s (Pa.s)	Aumento em relação à D05 (%)
D05	3602	-
D010	3934	9
D25	3661	2
D210	4192	16
D55	4514	25
D510	4155	15
E0	4598	28
E2	4634	29
E5	4736	32
ED210	4466	24
ED510	4783	33
DC210	4338	20

Fonte: A autora.

A partir da Figura 46 e Tabela 18, percebe-se que a viscosidade para a amostra D010 foi maior do que para a D05, o que provavelmente está relacionado com o maior tempo de processamento para a D05, resultando na maior degradação da amostra. O mesmo comportamento foi observado para as amostras D25 e D210, onde a D25 apresentou menor viscosidade.

Já para as amostras com 5% de CNC, D55 e D510, essa relação foi inversa. A amostra D55 apresentou maior viscosidade, mesmo com um maior tempo de residência. Dessa forma, como não foi seguido um padrão para quais trechos dos filamentos produzidos seriam enviados para a caracterização reológica, serão necessárias outras análises para constatar a influência do tempo de processamento nas propriedades reológicas dos nanocompósitos.

Para as amostras produzidas a uma velocidade de 5mm/min, o aumento do teor de CNC aumenta também a viscosidade do nanocompósito. Para a amostra com 5% de CNC esse aumento foi de 25% em relação à D05 (PP puro). O mesmo ocorreu para as amostras extrudadas (E0, E2 e E5) e para as produzidas via os dois processos (ED210 e ED510), onde o aumento do teor de CNC promoveu um aumento na viscosidade.

Esse aumento na viscosidade complexa com a adição de nanopartículas está de acordo com o reportado pela literatura. Wang e colaboradores produziram nanocompósitos de polipropileno e celulose nanofibrilada. Para melhorar a dispersão da CNF, ela teve sua superfície modificada com anidridos alcenilsuccínicos. Os autores relataram que a incorporação da CNF na matriz promoveu um aumento da viscosidade complexa durante o ensaio reológico.<sup>130</sup>

Shojaeirani *et al.* estudaram o efeito da adição da CNC em uma matriz de PLA, sendo que os nanocompósitos foram produzidos em uma extrusora dupla rosca. Mais uma vez, a nanocelulose promoveu um aumento na viscosidade complexa da matriz. Segundo os autores, esse aumento na resistência do material fundido é causado pela restrição de fluxo das cadeias da matriz polimérica devido à presença da CNC e indica uma formação de uma estrutura de rede interconectada devido à interação entre matriz e nanopartículas.<sup>131</sup>

Porém, para as amostras produzidas a 10mm/min esse aumento na viscosidade não ocorreu, sendo que a composição D210 apresenta uma viscosidade de 1% maior do que a D510 na frequência de 0,1 rad/s, comparando os valores na Tabela 18.

A adição do compatibilizante na composição DC210 promoveu um aumento de 4% na viscosidade para a frequência de 0,1 rad/s em relação à composição D210. Ching relata que as propriedades da interface entre matriz e reforço tem um significado importante no comportamento reológico dos nanocompósitos, porque a formação de uma rede de partículas interconectada está relacionada à interação entre partícula-

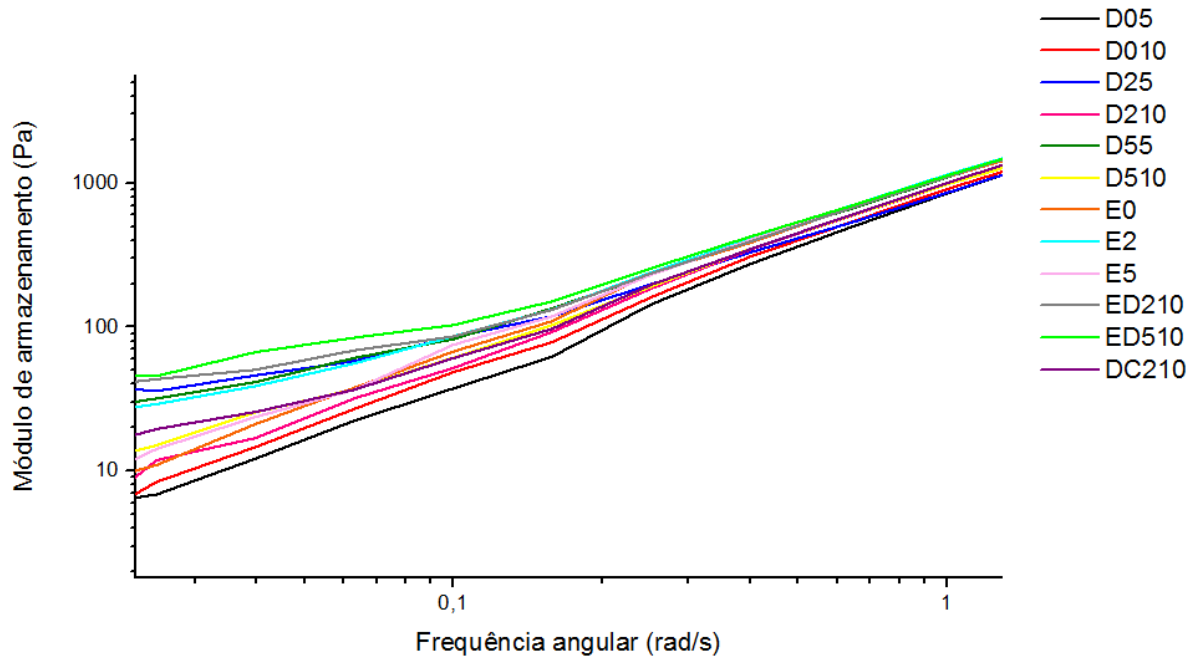
matriz e partícula-partícula. Dessa forma, existem alguns trabalhos na literatura que realizam a modificação da superfície da CNC ou utilizam compatibilizantes para tornar a nanocelulose mais compatível com as matrizes poliméricas apolares e assim obter melhores propriedades reológicas.<sup>132</sup>

Bagheriasl e colaboradores utilizaram o polietileno co-vinil álcool como compatibilizante para produzir nanocompósitos de PP e CNC, e relataram que a amostra com a presença do compatibilizante obteve uma maior viscosidade complexa.<sup>67</sup> Resultados semelhantes foram obtidos por Wang *et al.* que prepararam nanocompósitos de polipropileno e celulose nanofibrilada via extrusão e para melhorar a interface entre PP/CNF, foi utilizado o PPgAM como compatibilizante em uma proporção de 1 para 5 de CNF. Segundo os autores, quando o PPgAM é adicionado em baixos teores, ele é um efetivo compatibilizante que melhora a adesão interfacial entre o PP e as nanopartículas, restringindo o fluxo das cadeias de PP, e consequentemente aumentando a viscosidade do nanocompósito.<sup>133</sup>

A Figura 47 apresenta comparativamente as curvas de módulo de armazenamento obtidas durante ensaio reológico para os nanocompósitos para a região de frequências mais baixas. A Tabela 19 apresenta os valores do módulo de armazenamento registrados para a frequência angular de 0,1 rad/s e o aumento percentual obtido em relação a amostra referência D05.

É visível que a incorporação da CNC resultou em um aumento do  $G'$  para todas as composições. Wang atribui esse efeito à rigidez natural das nanopartículas de celulose, as quais restringem a deformação do PP.<sup>133</sup> Kiziltas e colaboradores obtiveram resultados similares produzindo nanocompósitos de nanocelulose fibrilada e polietileno utilizando o álcool polivinílico para melhorar a dispersão da CNF na matriz de PE. Segundo os autores, devido à rigidez da CNF, o  $G'$  dos nanocompósitos foi maior do que o do PE puro, o que pode ser explicado pelo fato das partículas de reforço restringirem a deformação da matriz.<sup>120</sup>

Figura 47 - Curvas de módulo de armazenamento obtidas para as composições produzidas



Fonte: A autora

Tabela 19 - Módulo de armazenamento para as amostras a uma frequência de 0,1 rad/s

Amostra	G' a frequência de 0,1 rad/s (Pa.s)	Aumento em relação à D05 (%)
D05	37	-
D010	49	30
D25	85	128
D210	52	39
D55	82	120
D510	61	64
E0	68	81
E2	86	130
E5	75	101
ED210	86	130
ED510	103	176
DC210	61	62

Fonte: A autora.

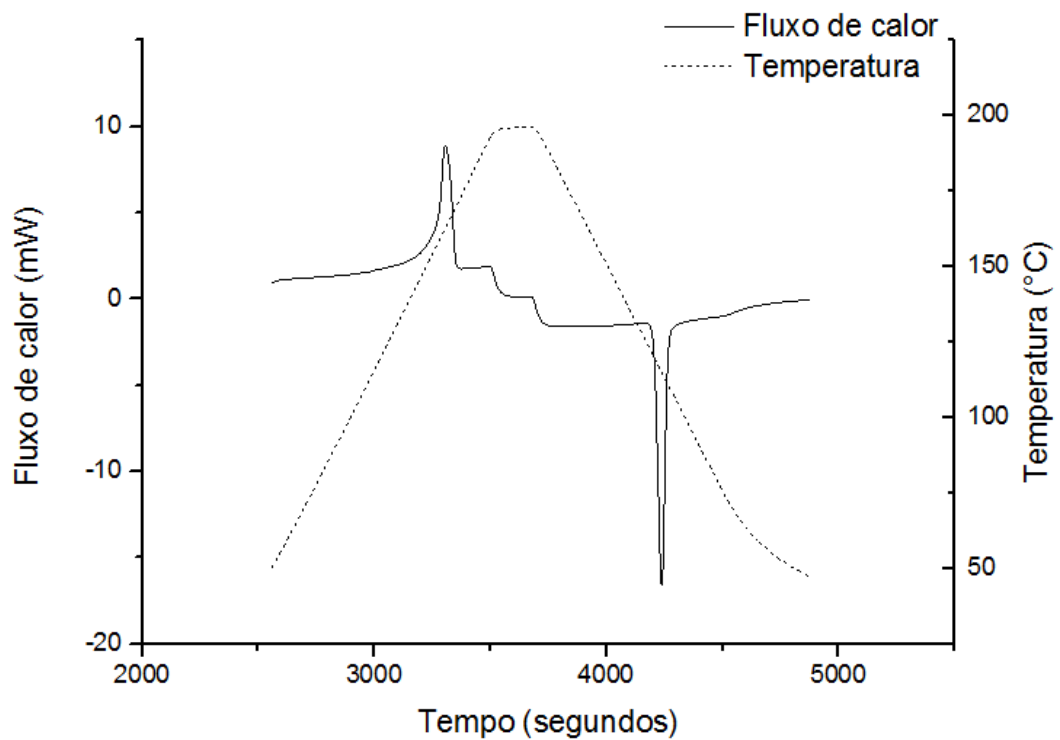
A adição do compatibilizante na composição DC210 também aumentou o módulo de armazenamento em cerca de 24% em relação à amostra D210. Wang relata que esse efeito é devido à adesão interfacial ser melhorada com a incorporação do PPgAM. Dessa forma, a transferência de tensão do PP para as nanopartículas é

mais eficiente e, portanto, a CNC exibe um melhor efeito de reforço na matriz polimérica, exibindo um maior valor de  $G'$ .<sup>133</sup>

## 5.8 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A caracterização térmica proporcionou avaliar a influência da nanocelulose nas propriedades térmicas do polipropileno. A Figura 48 apresenta a curva de DSC referente ao segundo ciclo de aquecimento para o polipropileno H301 antes do processamento. O DSC do PP apresentou-se de acordo com a literatura,<sup>1,8,60</sup> com um pico endotérmico de fusão em 162,7°C, um pico de cristalização em 115,1°C e grau de cristalinidade de 41%.

Figura 48 - Curva de DSC para o polipropileno H301 antes do processamento



Fonte: A autora.

A Tabela 20 mostra a média dos resultados encontrados nas curvas de DSC para as composições produzidas.

Tabela 20 - Resultados encontrados nas curvas de DSC para as composições produzidas

Amostra	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	Δc (J/g)	X <sub>c</sub> (%)
<b>D05</b>	162,2	83,9	115,8	-81,9	40,5
<b>D010</b>	162,6	83,9	116,6	-80,8	40,5
<b>D25</b>	163,3	86,2	118,6	-86,4	40,8
<b>D210</b>	163,6	79,9	116,5	-77,7	37,8
<b>D55</b>	163,5	80,3	115,6	-76,4	36,9
<b>D510</b>	164,0	78,7	115,6	-77,4	36,1
<b>E0</b>	163,4	74,8	117,8	-82,0	36,1
<b>E2</b>	163,1	76,3	118,0	-79,6	36,1
<b>E5</b>	163,5	81,7	117,9	-77,6	37,5
<b>ED210</b>	162,8	75,0	119,3	-71,2	35,5
<b>ED510</b>	163,7	70,6	118,6	-72,5	32,4
<b>DC210</b>	162,4	104,7	115,3	-87,1	49,6

Fonte: A autora.

As composições D05 e D010, que correspondem ao PP processado no D-MECH, apresentaram valores semelhantes aos encontrados para o PP sem processamento.

A adição de nanocelulose aos nanocompósitos não promoveu mudanças significativas na temperatura de fusão. Na temperatura de cristalização, houve um leve aumento em algumas composições com a presença da nanocelulose. O maior aumento ocorreu na amostra ED210, que apresentou uma T<sub>c</sub> com 3,5°C maior em relação à composição D010. Porém, em algumas composições a presença da CNC não alterou significativamente a temperatura de cristalização. Dessa forma, não puderam ser estabelecidas relações da T<sub>c</sub> com a presença da CNC, embora, na literatura, existam trabalhos onde a T<sub>c</sub> do nanocompósitos é diretamente influenciada pela presença de nanocelulose cristalina.<sup>7,13,67,68,134</sup> Segundo Bagheriasl e colaboradores, esse efeito acontece em função da CNC agir como um agente nucleante, acelerando a taxa de cristalização do PP, fazendo com que ele cristalize em temperaturas mais altas.<sup>67</sup>

Com relação ao grau de cristalinidade, houve um aumento significativo na composição DC210 de quase 10% em relação às amostras com PP puro. Essa observação pode novamente ser explicada devido às nanopartículas atuarem como

agentes de nucleação para a cristalização da matriz de polipropileno. De acordo com Qiu e colaboradores, a explicação é que com a adição do PPgAM, a interação entre a matriz de PP e as nanopartículas de celulose é mais efetiva, o que vai melhorar o efeito de agente nucleante que a nanocelulose exerce na cristalização do PP.<sup>8</sup>

Uma outra hipótese para que isso tenha ocorrido na amostra DC210, é que esse aumento no  $X_c$  esteja relacionado com a melhor dispersão encontrada para essa composição, pois uma vez que as nanopartículas estão melhores dispersas, o efeito de nucleação que elas exercem na cristalização do polipropileno é mais pronunciado.

Bagheriasl *et al.* encontraram resultados semelhantes, onde prepararam nanocompósitos de polipropileno com 5% de CNC e utilizando o polietileno co-vinil álcool como compatibilizante. Em comparação com o PP puro, esses nanocompósitos obtiveram um grau de cristalinidade cerca de 13% maior.<sup>67</sup>

Esse aumento da cristalinidade da matriz é consistente com o encontrado na literatura e pode ser observado para outros tipos de nanoreforços também.<sup>7,13,135</sup> Bazyar e Samariha produziram nanocompósitos de PP utilizando a nanosílica como reforço e o PPgAM como compatibilizante. Eles observaram que com até 6% de nanosílica, quanto maior o teor presente no nanocompósito, maior o grau de cristalinidade da amostra.<sup>136</sup> Bahar e colaboradores relatam que nanoreforços na forma de cristais podem ser mais efetivos para agir como agentes nucleantes e promover a nucleação da matriz polimérica.<sup>1</sup>



## 6 CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostraram que o fluxo elongacional desenvolvido pelo dispositivo de mistura elongacional por canais hiperbólicos foi eficiente na dispersão das nanopartículas de CNC comercial na matriz de polipropileno em certos casos.

A análise da dispersão através da microscopia óptica mostrou que a velocidade de processamento no D-MECH tem certa influência na dispersão dos aglomerados. Para 5% de CNC, a dispersão foi melhorada com uma maior velocidade, pois há um conseqüente aumento de pressão.

Quando comparado com os outros processamentos, a utilização do fluxo elongacional promoveu uma melhora na dispersão nas amostras com 2% de CNC, como mostrado pelos valores de razão de área. O uso da extrusora resultou em resultados intermediários, enquanto que o uso combinado das duas técnicas teve a pior performance, uma vez que ocorreu a reaglomeração das nanopartículas durante a etapa de pré-aquecimento. Para as composições com 5% de CNC não houve diferenças significativas entre as razões de área encontradas para os três processamentos.

A incorporação do compatibilizante na composição DC210 resultou na amostra que obteve a menor razão de área, isto é, a maior dispersão de CNC. O PPgAM melhorou a interação entre matriz e partículas, aumentando a transferência de tensão necessária para romper os aglomerados, gerando assim, uma dispersão mais efetiva da CNC.

A microscopia eletrônica de varredura nos filmes possibilitou visualizar, nas amostras produzidas no D-MECH, aglomerados que não puderam ser vistos via microscopia óptica. Já o MEV realizado na superfície de fratura mostrou que nas amostras sem o compatibilizante, não houve molhamento entre matriz e partícula, não havendo adesão entre as duas partes, resultando numa pobre interface. Essa falta de adesão influenciou diretamente os resultados obtidos na análise da dispersão. Ao adicionar o compatibilizante notou-se uma melhor adesão da nanopartícula na matriz de polipropileno, resultando em uma melhor interface.

A caracterização reológica a partir dos filamentos mostrou que a presença da nanocelulose nos nanocompósitos promove um aumento na viscosidade complexa. O

módulo de armazenamento também aumenta conforme a adição da CNC, uma vez que a sua rigidez natural restringe a deformação da matriz de polipropileno.

Nos ensaios térmicos, não houve diferenças significativas nas temperaturas de fusão e cristalização dos nanocompósitos com a incorporação da celulose nanocristalina. O grau de cristalinidade foi alterado somente na composição DC210, o que pode ser relacionado com a melhor dispersão encontrada nessa amostra.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Estudar a evolução da dispersão para nanocompósitos de nanocelulose e polipropileno produzidos no D-MECH;
- Otimizar o teor de compatibilizante para melhorar a interface entre a nanocelulose e o polipropileno;
- Peletizar os filamentos produzidos e injetar para realização de ensaios mecânicos nos nanocompósitos.

## REFERÊNCIAS

- 1 BAHAR, E. *et al.* Thermal and mechanical properties of polypropylene nanocomposite materials reinforced with cellulose nano whiskers. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 4, p. 2882-2889, jan. 2012.
- 2 CHEN, W. *et al.* Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, Harbin, v. 83, n. 4, p. 1804-1811, fev. 2011.
- 3 PÄÄKKÖ, M. *et al.* Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. **Biomacromolecules**, Espoo, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, jun. 2007.
- 4 ROJAS, O. J. **Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials**. Springer, 2016.
- 5 AUAD, M. L. *et al.* Polyaniline-modified cellulose nanofibrils as reinforcement of a smart polyurethane. **Polymer International**, v. 60, n. 5, p. 743-750, 11 abr. 2011.
- 6 THAKUR, M. K.; THAKUR, V. K.; PRASANTH, R. Nanocellulose-Based Polymer Nanocomposites: an Introduction. **Nanocellulose Polymer Nanocomposites: Fundamentals and Applications**, p. 3-16, 2014.
- 7 IWAMOTO, S. *et al.* Mechanical properties of polypropylene composites reinforced by surface-coated microfibrillated cellulose. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 59, p. 26-29, abr. 2014.
- 8 QIU, W. *et al.* Preparation and characteristics of composites of high-crystalline cellulose with polypropylene: Effects of maleated polypropylene and cellulose content. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 87, n. 2, p. 337-345, 14 nov. 2002.
- 9 SHUBHRA, Q. T.; ALAM, A.; QUAIYYUM, M. Mechanical properties of polypropylene composites: A review. **Journal Of Thermoplastic Composite Materials**, v. 3, n. 26, p. 362-391, 2011.
- 10 URREAGA, J. M. *et al.* Effects of coupling agents on the oxidation and darkening of cellulosic materials used as reinforcements for thermoplastic matrices in composites. **Polymer Engineering & Science**, v. 40, n. 2, p. 407-417, fev. 2000.
- 11 DUFRESNE, A. Processing of polymer nanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals: a challenge. **International Polymer Processing**, v. 27, n. 5, p. 557-564, 2012.
- 12 CONZATTI, L. *et al.* Wool fibres functionalised with a silane-based coupling agent for reinforced polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 61, p. 51-59, jun. 2014.

13 FERRER, A. *et al.* Reinforcement of polypropylene with lignocellulose nanofibrils and compatibilization with biobased polymers. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 34, 18 mai. 2016.

14 HASSANABADI, H. M.; ALEMDAR, A.; RODRIGUE, D. Polypropylene reinforced with nanocrystalline cellulose: Coupling agent optimization. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 34, 20 mai. 2015.

15 BORAN, S. *et al.* Characterization of ultrafine cellulose-filled high-density polyethylene composites prepared using different compounding methods. **Bioresources**, v. 11, n. 4, p. 8178-8199, 2016a.

16 BORAN, S. *et al.* The Comparative Study of Different Mixing Methods for Microcrystalline Cellulose/Polyethylene Composites. **International Polymer Processing**, v. 31, n. 1, p. 92-103, 2016b.

17 KLEMM, D. *et al.* Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, Potsdam, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, mai. 2005. Resenha.

18 NIAOUNAKIS, M. **Biopolymers: reuse, recycling, and disposal**. William Andrew 2013.

19 PANDEY, J. K. *et al.* Recent Advances in the Application of Natural Fiber Based Composites. **Macromolecular Materials And Engineering**, v. 295, n. 11, p. 975-989, out. 2010.

20 HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479-3500, 2010.

21 KHALIL, H.P.S. A.; BHAT, A.H.; YUSRA, A.F. I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, Penang, v. 87, n. 2, p. 963-979, jan. 2012.

22 MOON, R. J. *et al.* Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3841-3994, 2011.

23 HON, D. N. S. Cellulose: A random walk along its historical path. **Cellulose**, Clemson, v. 1, n.1, p. 1-25, 1994.

24 KONDO, T. The Relationship between Intramolecular Hydrogen Bonds and Certain Physical Properties of Regioselectively Substituted Cellulose Derivatives. **Journal Of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, Tsukuba, v. 35, p. 717-723, set. 1997.

25 MOREIRA, M. R. **Natureza das interações celulose-água**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

26 SILVA, R. *et al.* Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, Maringá, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

27 ANDRADE, M. M. M.; TAPIA, B. D. R.; MENEGALLI, F. C. Filmes Biodegradáveis: Incorporação de Microfibras e Nanofibras de Celulose Obtidas de Fontes Vegetais. **Revista Especializada En Ingeniería de Procesos En Alimentos y Biomateriales**, Campinas, v. 5, p. 12-28, ago. 2011.

28 KALIA, S.; KAITH, B.S.; KAUR, I. **Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites: green chemistry and technology**. Springer Science & Business Media, 2011.

29 SEDAN, D. *et al.* Effect of calcium rich and alkaline solutions on the chemical behaviour of hemp fibres. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 22, p. 9336-9342, 2007.

30 LAVOINE, N. *et al.* Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735-764, out. 2012.

31 AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behavior. **Carbohydrate Polymers**, Pomacle, v. 56, n. 2, p. 111-122, jun. 2004.

32 CHOI, J. S. *et al.* Preparation and characterization of plasticized cellulose acetate biocomposite with natural fiber. **Journal of Materials Science**, Incheon, v. 39, n. 21, p. 6631-6633, nov. 2004.

33 TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Resistência ao Impacto e Outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Termofixas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 12, n. 4, p. 228-238, 2002.

34 SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, St Martin D'he`res Cedex, v. 6, n. 2, p. 612-626, mar. 2005.

35 DUFRESNE, A. Polysaccharide nanocrystal reinforced nanocomposites. **Canadian Journal Of Chemistry**, v. 86, n. 6, p. 484-495. jun. 2008.

36 KLEMM, D. *et al.* Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438-5466, 20 maio 2011.

37 LIMA, M. M. S.; BORSALI, R. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 7, p. 771-787, abr. 2004.

38 PENG, B. L. *et al.* Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective. **The Canadian Journal Of Chemical Engineering**, Waterloo, v. 89, n. 5, p. 1191-1206, 6 jun. 2011.

- 39 SHI, J. *et al.* A chemical process for preparing cellulosic fibers hierarchically from kenaf bast fibers. **Bioresources**, v. 6, p. 879-890, 2011.
- 40 DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, n. 6, p. 220-227, jun. 2013.
- 41 ITURCOVÁ, A.; DAVIES, G. R.; EICHHORN, S. J.. Elastic Modulus and Stress-Transfer Properties of Tunicate Cellulose Whiskers. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 1055-1061, mar. 2005.
- 42 LAHIJI, R. R. *et al.* Atomic Force Microscopy Characterization of Cellulose Nanocrystals. **Langmuir**, v. 26, n. 6, p. 4480-4488, 16 mar. 2010.
- 43 LI, R. *et al.* Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 1, p. 94-99, mar. 2009.
- 44 BISWAS, A. *et al.* Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. **Advances In Colloid And Interface Science**, v. 170, n. 1-2, p.2-27, jan. 2012.
- 45 TEIXEIRA, E. M. *et al.* Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. **Industrial Crops And Products**, v. 33, n. 1, p.63-66, jan. 2011.
- 46 KARGARZADEH, H. *et al.* Cellulose nanocrystal: A promising toughening agent for unsaturated polyester nanocomposite. **Polymer**, v. 56, p. 346-357, jan. 2015.
- 47 BECK-CANDANEDO, S.; ROMAN, M.; GRAY, D. G. Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 1048-1054, mar. 2005.
- 48 KARGARZADEH, H. *et al.* Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. **Cellulose**, v. 19, n. 3, p. 855-866, mar. 2012.
- 49 ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S. Steric Stabilization of a Cellulose Microcrystal Suspension by Poly(ethylene glycol) Grafting. **Langmuir**, v. 17, n. 1, p.21-27, jan. 2001.
- 50 BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, v. 13, n. 2, p. 171-180, abr. 2006.
- 51 TEODORO, K. B. R. *et al.* Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p.280-285, 23 set. 2011.
- 52 WANG, Z. *et al.* Reuse of waste cotton cloth for the extraction of cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 945-952, fev. 2017.

53 SHELAMI, R. M. *et al.* Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 772-779, abr. 2012.

54 JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops And Products**, v. 37, n. 1, p.93-99, mai. 2012.

55 TANG, Y. *et al.* Extraction of cellulose nano-crystals from old corrugated container fiber using phosphoric acid and enzymatic hydrolysis followed by sonication. **Carbohydrate Polymers**, v. 125, p. 360-366, jul. 2015.

56 FLAUZINO NETO, W. P. *et al.* Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. **Industrial Crops And Products**, v. 42, p. 480-488, mar. 2013.

57 SHAHROUSVAND, M. *et al.* High aspect ratio phospho-calcified rock candy-like cellulose nanowhiskers of wastepaper applicable in osteogenic differentiation of hMSCs. **Carbohydrate Polymers**, v. 175, p. 293-302, nov. 2017.

58 PASQUINI, D. *et al.* Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. **Industrial Crops And Products**, v. 32, n. 3, p. 486-490, nov. 2010.

59 ABIPLAST, Perfil 2017. Disponível em: <<http://file.abiplast.org.br/file/download/2018/Perfil-2017.pdf>>. Acesso em: mar. 2018.

60 BALOW, M. J. Growth of polypropylene usage as a cost-effective replacement of engineering polymers. In: KARIAN, H. G. **Handbook of polypropylene and polypropylene composites**. 1ª ed. Nova Iorque: Marcel Dekker Inc., 1999.

61 MI, D.; ZHOU, M.; ZHANG, J. Quantification of shish-kebab and  $\beta$ -crystal on the mechanical properties of polypropylene. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 28, p. 45052-45063, 20 mar. 2017.

62 CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

63 MAIER, C.; CALAFUT, T. **Polypropylene**: The definitive user's guide and databook. 1998.

64 BRYDSON, J. A. **Plastic Materials**. 7. ed. Londres: Butterworth Heinemann, 1999.

65 AMASH, A.; ZUGENMAIER, P. Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre - polypropylene composites. **Polymer**, v. 41, n. 4, p. 1589-1596, fev. 2000.

66 BENGTTSSON, M.; BAILLIF, M. L.; OKSMAN, K. Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fibre–polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 8, p. 1922-1931, ago. 2007.



- 67 BAGHERIASL, D. *et al.* Properties of polypropylene and polypropylene/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blend/CNC nanocomposites. **Composites Science And Technology**, v. 117, p. 357-363, set. 2015.
- 68 KAYNAK, B. *et al.* Polypropylene/Cellulose Composites for Material Extrusion Additive Manufacturing. **Macromolecular Materials And Engineering**, v. 303, n. 5, 14 abr. 2018.
- 69 LAORDEN, M.U. de *et al.* Novel polypropylene–cellulose composites using polyethylenimine as coupling agent. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 9, p. 2005-2012, set. 2007.
- 70 LJUNGBERG, N.; CAVAILLÉ, J.-y.; HEUX, L.. Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers. **Polymer**, v. 47, n. 18, p. 6285-6292, ago. 2006.
- 71 MUÑOZ, P. A. R. **Graftização de anidrido maleico em polipropileno, por extrusão reativa, na presença de nanopartículas: estudo da reação e monitoramento *in-line***. 2014. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.
- 72 LEI, C. *et al.* Melt-Grafting Mechanism Study of Maleic Anhydride onto Polypropylene with 1-Decene as the Second Monomer. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 121, p.3724-3732, 2011.
- 73 SHI, D. *et al.* Nano-reactors for controlling the selectivity of the free radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene in the melt. **Polymer Engineering & Science**, v. 46, n. 10, p. 1443-1454, 2006.
- 74 BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress In Polymer Science**, v. 24, n. 2, p.221-274, maio 1999.
- 75 CORREA, C. A.; FONSECA, C. N. P.; NEVES, S. Compósitos Termoplásticos com Madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, p.154-165, 2003.
- 76 CALLISTER, W. D. JR. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, Editora S.A., 2002. 704 p.
- 77 BONFOH, N.; COULIBALY, M.; SABAR, H. Effective properties of elastic composite materials with multi-coated reinforcements: A new micromechanical modelling and applications. **Composite Structures**, v. 115, p.111-119, ago. 2014.
- 78 PAZ, R. A. da *et al.* Nanocompósitos de poliamida 6/Argila organofílica: efeito do peso molecular da matriz na estrutura e propriedades mecânicas e termomecânicas. **Polímeros**, v. 18, n. 4, p. 341-347, 2008.
- 79 RODOLFO JUNIOR, A.; MEI, L. H. I. Nanocompósitos de PVC com argila organicamente modificada: efeitos do processamento e do método de incorporação da argila. **Polímeros**, v. 19, n. 1, p. 1-9, 2009.

- 80 TANG, Yong *et al.* Preparation and flammability of ethylene-vinyl acetate copolymer/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation And Stability**, v. 78, n. 3, p. 555-559, jan. 2002.
- 81 ASSIS, L. M. *et al.* Revisão: características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos. **Brazilian Journal Of Food Technology**, v. 15, n. 2, p.99-109, 24 abr. 2012.
- 82 ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, out. 2004.
- 83 CHAU, C.; WU, S.; YEN, G. The development of regulations for food nanotechnology. **Trends In Food Science & Technology**, v. 18, n. 5, p.269-280, maio 2007.
- 84 HUSSAIN, F. *et al.* Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application. **Journal Of Composite Materials**, v. 40, n. 17, p. 1511-1575, 9 jan. 2006.
- 85 OKSMAN, K. *et al.* Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. **Composites Science And Technology**, v. 66, n. 15, p. 2776-2784, dez. 2006.
- 86 HU, K. *et al.* Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. **Progress In Polymer Science**, v. 39, n. 11, p. 1934-1972, nov. 2014.
- 87 AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. **Nanocomposite Science and Technology**. Si: Wiley Vch, 2003.
- 88 PUTZ, K. W. *et al.* Effect of Cross-Link Density on Interphase Creation in Polymer Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 41, n. 18, p. 6752-6756, set. 2008.
- 89 QIAO, R.; BRINSON, L. C. Simulation of interphase percolation and gradients in polymer nanocomposites. **Composites Science And Technology**, v. 69, n. 3-4, p.491-499, mar. 2009.
- 90 ZHANG, H. *et al.* Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content. **Acta Materialia**, v. 54, n. 7, p. 1833-1842, abr. 2006.
- 91 PEPONI, L. *et al.* Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites. **Materials Science And Engineering**, v. 85, p. 1-46, nov. 2014.
- 92 AL-TURAIIF, H. A. Relationship between tensile properties and film formation kinetics of epoxy resin reinforced with nanofibrillated cellulose. **Progress In Organic Coatings**, v. 76, n. 2-3, p. 477-481, fev. 2013.

- 93 MITTAL, G. *et al.* A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, v. 21, p. 11-25, jan. 2015.
- 94 KAUSHIK, A.; SINGH, M.; VERMA, G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 337-345, set. 2010.
- 95 LEE, K. *et al.* On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. **Composites Science And Technology**, v. 105, p. 15-27, dez. 2014.
- 96 SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459-494, 21 fev. 2010.
- 97 BOLDIZAR, A. *et al.* Prehydrolyzed Cellulose as Reinforcing Filler for Thermoplastics. **International Journal Of Polymeric Materials**, v. 11, n. 4, p. 229-262, maio 1987.
- 98 YANG, H.; GARDNER, D. J. Mechanical properties of cellulose nanofibril-filled polypropylene composites. **Wood and Fiber Science**, v. 2, n. 43, p. 143-152, 2011.
- 99 GOSSELIN, R.; RODRIGUE, D.; RIEDL, B. Injection Molding of Postconsumer Wood-Plastic Composites II: Mechanical Properties. **Journal Of Thermoplastic Composite Materials**, v. 19, n. 6, p. 659-669, nov. 2006.
- 100 MECHRAOUI, A.; RIEDL, B.; RODRIGUE, D. The effect of fibre and coupling agent content on the mechanical properties of hemp/polypropylene composites. **Composite Interfaces**, v. 14, n. 7-9, p. 837-848, jan. 2007.
- 101 COVAS, J. A.; NOVAIS, R. M.; PAIVA, M. C. A comparative study of the dispersion of carbon nanofibers in polymer melts. In: **PPS-27, 2011, 27<sup>th</sup> World Congress of the Polymer Processing Society**. 2011.
- 102 QIU, W.; ENDO, T.; HIROTSU, T. Structure and properties of composites of highly crystalline cellulose with polypropylene: Effects of polypropylene molecular weight. **European Polymer Journal**, v. 42, n. 5, p. 1059-1068, maio 2006.
- 103 IBARRA-GOMEZ R.; MULLER R. Mixing of polymers using the elongation flow mixer (RMX®). In: **Rheology and processing of polymer nanocomposites**. 1. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2016.
- 104 BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. D. **Reologia de polímeros fundidos**. 2. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2005.
- 105 MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. 1. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2005.
- 106 HALDORAI, Y.; SHIM, J. Manufacturing polymer composites. In: **Rheology and processing of polymer nanocomposites**. 1. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2016.

107 WU, T. *et al.* Polypropylene/polystyrene/clay blends prepared by an innovative eccentric rotor extruder based on continuous elongational flow: Analysis of morphology, rheology property, and crystallization behavior. **Polymer Testing**, v. 63, p. 73-83, out. 2017.

108 NOVAIS, R. M.; COVAS, J. A.; PAIVA, M. C. The effect of flow type and chemical functionalization on the dispersion of carbon nanofiber agglomerates in polypropylene. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 6, p. 833-841, jun. 2012.

109 JAMALI, S.; PAIVA, M. C.; COVAS, J. A. Dispersion and re-agglomeration phenomena during melt mixing of polypropylene with multi-wall carbon nanotubes. **Polymer Testing**, v. 32, n. 4, p.701-707, jun. 2013.

110 COLLIER, J. R.; PETROVAN, S.; PATIL, P. Temperature Shifting of Convergent Flow Measured Effective Elongational Viscosity. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 1387-1396, 2003.

111 COLLIER, J. R.; ROMANOSCHI, O.; PETROVAN, S. Elongational rheology of polymer melts and solutions. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 69, n. 12, p. 2357-2367, 19 set. 1998.

112 CELLUFORCE, Product Especifications. 2016

113 AMADEI, E. **Dispersão e Reaglomeração de celulose nanocristalina em blenda PBAT/PLA sob condições controladas de fluxo elongacional**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2018.

114 PENDSE, A. V.; COLLIER, J. R.. Elongational viscosity of polymer melts: A lubricated skin-core flow approach. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 59, n. 8, p. 1305-1314, fev. 1996.

115 KIM, H. C.; PENDSE, A.; COLLIER, J. R.. Polymer melt lubricated elongational flow. **Journal Of Rheology**, v. 38, n. 4, p. 831-845, jul. 1994.

116 KAMERKAR, P. **Experimental study of slip flow in the semi-hyperbolically converging dies**. 2005. Tese (Doutorado em Filosofia) – Universidade do Tennessee, Knoxville, 2005.

117 FEIGL, K. *et al.* A numerical study of the measurement of elongational viscosity of polymeric fluids in a semihyperbolically converging die. **Journal Of Non-newtonian Fluid Mechanics**, v. 115, n. 2-3, p. 191-215, nov. 2003.

118 COLLIER, J. *et al.* Elongational rheology of fiber forming polymers. **Journal Of Materials Science**, v. 40, n. 19, p. 5133-5137, out. 2005.

119 AGARWAL, U. P. *et al.* Spatially Resolved Characterization of Cellulose Nanocrystal–Polypropylene Composite by Confocal Raman Microscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 66, n. 7, p. 750-756, jul. 2012.

120 KIZILTAS, Al. *et al.* Cellulose NANOFIBER-polyethylene nanocomposites modified by polyvinyl alcohol. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 6, p. 42933-42941, 24 out. 2015.

121 SPOLJARIC, S.; GENOVESE, A.; SHANKS, R. A.. Polypropylene–microcrystalline cellulose composites with enhanced compatibility and properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 6-7, p. 791-799, jul. 2009.

122 BONDESON, D.; OKSMAN, K. Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whiskers nanocomposites. **Composite Interfaces**, v. 14, n. 7-9, p. 617-630, jan. 2007.

123 BLAINE, R. L. **Thermal Applications Note: Polymer Heats of Fusion**, TA Instruments. Disponível em: <<http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TN048.pdf>>. Acesso em: jul. 2018.

124 YANG, H.; KIZILTAS, A.; GARDNER, D. J. Thermal analysis and crystallinity study of cellulose nanofibril-filled polypropylene composites. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, v. 113, n. 2, p. 673-682, nov. 2012.

125 ESPINOSA, S. C. *et al.* Isolation of Thermally Stable Cellulose Nanocrystals by Phosphoric Acid Hydrolysis. **Biomacromolecules**, v. 14, n. 4, p. 1223-1230, 22 mar. 2013.

126 WANG, N.; DING, E.; CHENG, R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. **Polymer**, v. 48, n. 12, p. 3486-3493, jun. 2007.

127 ROMAN, M.; WINTER, W. T. Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 5, p. 1671-1677, jun. 2004.

128 NIAOUNAKIS, M. **Biopolymers: Processing and Products**. Massachusetts: Elsevier, 2015.

129 ALIG, I. *et al.* Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts. **Polymer**, v. 53, n. 1, p. 4-28, jan. 2012.

130 WANG, L. *et al.* Effect of surface modification on the dispersion, rheological behavior, crystallization kinetics, and foaming ability of polypropylene/cellulose nanofiber nanocomposites. **Composites Science And Technology**, v. 168, p. 412-419, nov. 2018.

131 SHOJAEIARANI, J. *et al.* Rheological properties of cellulose nanocrystals engineered polylactic acid nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 161, p. 483-489, mar. 2019.

132 CHING, Y. C. *et al.* Rheological properties of cellulose nanocrystal-embedded polymer composites: a review. **Cellulose**, v. 23, n. 2, p. 1011-1030, fev. 2016.

133 WANG, L.; GARDNER, D. J.; BOUSFIELD, D. W. Cellulose nanofibril-reinforced polypropylene composites for material extrusion: Rheological properties. **Polymer Engineering & Science**, v. 58, n. 5, p. 793-801, mai. 2017.

134 ZHANG, Y. *et al.* Re-treated nanocellulose whiskers alongside a polyolefin elastomer to toughen and improve polypropylene composites. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 15, p. 46066-46074, dez. 2017.

135 MENEZES, A. J. *et al.* Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. **Polymer**, v. 50, n. 19, p. 4552-4563, set. 2009.

136 BAZYAR, B.; SAMARIHA, A. Thermal, Flammability, and Morphological Properties of Nano-composite from Fir Wood Flour and Polypropylene. **Bioresources**, v. 3, n. 12, p. 6665-6678, jul. 2017.